ANNALEN
DER
PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. G. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 81

DER GANZEN REIHE 386. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT ELF TAFELN UND
DEM BILDNIS VON M. WIEN

1926

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

G.P.M.

4

BERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Anon 7d
985
6.25

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt

Vierte Folge. Band 81

Siebzehntes Heft

Seite

1. Walter Becker. Zur Theorie des Strahlungsgleichgewichtes der Sternatmosphären 1
2. Hans Schiller. Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken 32
3. A. Becker. Über den Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie 91

Redaktionsschluß am 30. August 1926

Achtzehntes Heft

1. E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. (Vierte Mitteilung) 109
2. A. Rubinowicz. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. (Antwort auf die Erwiderung von F. Kottler.) . 140
3. K. Cunradi. Beiträge zur autoelektronischen Entladung. (Hierzu Tafel I) 155
4. Viktor Guillemin jr. Zur Molekülstruktur des Methan . . 178

Redaktionsschluß am 8. September 1926

Neunzehntes Heft

1. K. Zuber. Beitrag zur Kenntnis der Verzögerungszeit bei der Funkenentladung 205
2. Erwin Lehrer. Über die magnetische Suszeptibilität der Gase und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur . . 229
3. W. Busse. Die Größenverteilung von Ionen in Gasen . . . 262
4. E. Fues. Zur Intensität der Bandenlinien und des Affinitätsspektrums zweiatomiger Moleküle 281
5. E. Gehrcke und L. Janicki. Die Feinstruktur von Xenon- und Kryptonlinien 314

Redaktionsschluß am 17. September 1926

Zwanzigstes Heft

Seite

1. Franz Rother. Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen. (Hierzu Tafel II bis IV) 317
2. Friedrich Kottler. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen 373
3. Adolf Smekal. Über spontane „strahlungslose" Quantenvorgänge 391
4. A. Magnus und H. Danz. Die spezifische Wärme von Wolfram, Bor, Borstickstoff und Berylliumoxyd 407

Redaktionsschluß am 8. Oktober 1926

Einundzwanzigstes Heft

1. M. A. Bontsch-Bruewitsch. Die Strahlung der komplizierten rechtwinkeligen Antennen mit gleichbeschaffenen Vibratoren . 425
2. Erich Marx. Reaktionskonstanten, Verweilzeiten, Rekombinationen und Wechselzahlen in Flammengasen und die Sättigungsspannungen der Charakteristik 454
3. Max Neunhöffer. Beiträge zur Theorie des kontinuierlichen Anteils der Röntgenstrahlen 493
4. Albrecht Dieterich. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Quarz, Flußspat und Gips . . . 523

Redaktionsschluß am 18. Oktober 1926

Zweiundzwanzigstes Heft

1. Ernst Brüche. Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen 537
2. T. Engset. Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen. (Fortsetzung) 572
3. Aurel Wintner. Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum 577
4. Wilhelm Busse. Über den Nachweis monomolekularer Ionen in Luft und das Bestehen von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekül 587
5. W. Alexandrow. Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik. I. Mitteilung: Die Berechnungsmethode der Energiestufen; die Ionisierungsspannung und das Prinzipielle über das Viellinienspektrum 603
6. E. Rupp. Über die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichtes 615
7. J. Kudar. Zur vierdimensionalen Formulierung der undulatorischen Mechanik 632
8. K. L. Wolf. Dispersion und Molrefraktion der Alkalihalogenide und der Halogenwasserstoffe 637

Redaktionsschluß am 26. Oktober 1926

Dreiundzwanzigstes Heft

Seite

1. W. Arkadiew. Die Reflexion Hertzscher Wellen an ferromagnetischen Drahtgittern 649
2. M. C. Johnson. Die Verteilung der Intensität in einer von positiven Strahlen ausgehenden Spektrallinie 666
3. Enrique Gaviola. Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen 681
4. H. Hellmann und H. Zahn. Die Dielektrizitätskonstanten gutleitender Elektrolytlösungen. (Zweiter Teil.) 711

Redaktionsschluß am 5. November 1926

Vierundzwanzigstes Heft

1. Wolfgang Leo. Über ausgewählte Gebiete des Heliumspektrums. (Hierzu Tafel V bis VII) 757
2. Theodor Sexl. Zur Theorie der Radiometerwirkungen II . 800
3. R. Frerichs. Intensitätsmessungen an Multipletts. (Hierzu Tafel VIII) 807
4. Aurel Wintner. Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum. (Zweite Mitteilung) 846
5. Th. Sexl. Zur gastheoretischen Begründung der Stokes-Cunninghamschen Formel 855
6. Ludwig Schiller. Bemerkung zu Hrn. Knodels Arbeit: „Über die Gasströmung in Röhren und den Luftwiderstand von Kugeln“ 866
7. Friedrich Kottler. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen 869

Redaktionsschluß am 27. November 1926

Fünfundzwanzigstes Heft

1. M. v. Laue. Der Einfluß der Temperatur auf die Röntgenstrahlinterferenzen 877
2. Gerhard Pfestorf. Die Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums 906
3. Karl Schachtschabel. Ein einfaches Verfahren zur Messung der Absorption in großem Spektralbereich nebst Anwendung auf Gläser. (Hierzu Tafel IX) 929
4. E. Waetzmann. Über entoptische Ringsysteme 952
5. Eberhard Buchwald. Graphische Darstellungen zur Kinematik des Starkeffekts 958
6. H. Busch. Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde 974

Seite

7. W. Wien. Magnetische Ablenkung der Spektrallinien. (Hierzu Tafel X) 994
8. Erich Blechschmidt. Kathodenzerstäubungsprobleme. (II. Mitteilung.) Die Kathodenzerstäubung in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen. (Hierzu Tafel XI) 999
9. Artur v. Hippel. Kathodenzerstäubungsprobleme. (III. Mitteilung.) Zur Theorie der Kathodenzerstäubung 1043
10. Georg Joos. Über Farbe und Magnetismus von Ionen . . 1076
11. Walter Wessel. Über den Massenpunkt in der Wellenmechanik 1086
12. Max Wimmer. Über die Beeinflussung der ultraroten Kohlensäureabsorptionsbande bei 4,27 μ durch fremde Gase und ihre Anwendung zur Gasanalyse 1091
13. Fritz Kirchner. Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen. (I. Mitteilung) 1113
14. W. Gerlach und E. Lehrer. Suszeptibilität der Gase, Curiesches Gesetz und Diamagnetismus der Flammengase . 1129
15. A. Sommerfeld. Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie 1135
16. P. Debye. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur 1154
17. R. Pohl und E. Rupp. Über Alkalihalogenidphosphore . . 1161

Redaktionsschluß am 11. Dezember 1926

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel I.	K. Cunradi
„ II—IV.	F. Rother
„ V—VII.	W. Leo
„ VIII.	R. Frerichs
„ IX.	K. Schachtschabel
„ X.	W. Wien
„ XI.	E. Blechschmidt

1926 № 17

ANNALEN DER PHYSIK
VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Zur Theorie des Strahlungsgleichgewichtes der Sternatmosphären;*

von Walter Becker
(Gekürzte Leipziger Dissertation)

Inhaltsverzeichnis: I. Einleitung. — II. Mathematischer Teil. 1. Starke Absorption. a) Ableitung der Differentialgleichungen. b) Integration der Differentialgleichungen. c) Einführung der Grenzbedingungen. 2. Schwache Absorption. a) Berechnung des Emissionskoeffizienten. b) Berechnung der Strahlungsintensität und des Strahlungsstromes. — III. Physikalischer Teil. 1. Das Prinzip des Strahlungsgleichgewichtes in Anwendung auf die Sonnenatmosphäre. a) Die Temperaturverteilung in der Sonnenatmosphäre. b) Die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe. 2. Einführung von Grenzbedingungen für die Sterne der Eddingtonschen Theorie. — IV. Zusammenfassung.

I. Einleitung

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die von Schwarzschild (1906) aufgestellte Theorie des Strahlungsgleichgewichtes der Sonnenatmosphäre[1]) in der Hinsicht zu verbessern, daß die Anisotropie der Strahlung in den verschiedenen Richtungen innerhalb der Sonnenatmosphäre Berücksichtigung findet. In der Schwarzschildschen Abhandlung wird nur mit einem Energiestrom nach außen und einem solchen nach innen gerechnet, die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Richtung aber nicht berücksichtigt. Es ergab sich somit die doppelte Aufgabe, unter Berücksichtigung der Anisotropie der Strahlung die Temperatur- und Dichteverteilung in der Sonnenatmosphäre, sowie die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe zu berechnen. Ein weiterer Zweck dieser Arbeit ist, Gleichungen aufzustellen, die es gestatten, Grenzbedingungen in die Eddingtonsche Theorie des Strahlungsgleichgewichtes der Sterne einzuführen. Bekanntlich gelten die Eddington-

1) K. Schwarzschild, Über das Gleichgewicht der Sonnenatmosphäre, Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, 1906. S. 41 ff.

schen Gleichungen nur für das Innere der Sterne, wo infolge der großen „optischen Masse" die Strahlung nahezu isotrop ist. Im Gegensatz hierzu werden in dieser Arbeit Formeln aufgestellt und angewendet, die auch für die äußersten Schichten der Sterne ihre Gültigkeit behalten. Hierdurch gelingt es, als Grenzbedingung die bekannte Ausstrahlung des Sternes mit in die Gleichungen aufzunehmen und die Verteilung von Druck, Dichte und Temperatur im Innern des Sternes zu berechnen, die sich natürlich von der von Eddington gefundenen nur unwesentlich unterscheidet.

Im ersten Teil dieser Arbeit, der rein mathematisch-formaler Natur ist, werden die benötigten Formeln abgeleitet; den Ausgangspunkt bilden die von G. Jaffé[1]) aufgestellten allgemeingültigen Gleichungen des Strahlungsgleichgewichtes, die auf den speziellen Fall der kugelsymmetrischen Anordnung angewendet werden; ferner werden die von Jaffé in den zitierten Arbeiten angegebenen Näherungsformeln benutzt. Um die Rechnung nicht unnötig zu komplizieren, wurde weiterhin die für den Zweck dieser Abhandlung allein interessierende Annahme gemacht, daß einerseits die Entfernung der beiden die betrachtete Kugelschicht begrenzenden Schalen voneinander sehr klein ist im Verhältnis zum Radius der inneren (oder äußeren) Hohlkugel, und daß andererseits der Hohlkugelradius selbst sehr groß ist. Man gelangt auf diese Weise zu Werten der für das Strahlungsproblem wichtigen Größen, die sich von den von Jaffé für den ebenen Fall abgeleiteten nur um Korrektionsgrößen unterscheiden, deren Betrag von dem oben bereits als klein vorausgesetzten Verhältnis der Dicke der Kugelschicht zum Hohlkugelradius abhängt.

II. Mathematischer Teil

1. Starke Absorption

a) Ableitung der Differentialgleichungen

In der Bezeichnungsweise schließen wir uns an Jaffé an (vgl. J. 586).

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 68. S. 583. 1922; 70. S. 457. 1922. Phys. Ztschr. 23. S. 500. 1922. Auf die erste dieser Arbeiten wird im folgenden unter der Bezeichnung „J . . ." mit angeführter Seitenzahl Bezug genommen.

Die Grundgleichungen für kugelsymmetrische Strahlungsfelder sind schon von A. S. Eddington[1]) aufgestellt worden. Da jedoch Eddington nur die Anfangsglieder der Entwicklung angibt, sollen hier die vollständigen Gleichungen abgeleitet werden.

Wir gehen von der „Bewegungsgleichung der Strahlung" aus (J. 590, Gl. 10):

$$\frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial s} + \frac{1}{q}\frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial t} = \varepsilon_\nu + \mathfrak{E}_\nu - \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu , \tag{1}$$

wobei s eine beliebige Richtung bedeutet. Wir beschränken uns auf stationäre Zustände und auf den Fall, daß keine Energieerzeugung stattfinde. Dann geht Gleichung (1) über in

$$\frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial s} = \varepsilon_\nu - \alpha_\nu \mathfrak{K}_\nu . \tag{1a}$$

Ist das Strahlungsfeld kugelsymmetrisch, so hängt $\mathfrak{K}_\nu$ nur vom Radius r und dem Winkel ϑ ab, den die betrachtete Richtung s mit r bildet. Man kann dann nach dem Vorgang von Eddington die Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ in eine Reihe entwickeln, die nach gewöhnlichen Kugelfunktionen fortschreitet:

$$\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{A}_0 P_0(\vartheta) + \mathfrak{A}_1 P_1(\vartheta) + \mathfrak{A}_2 P_2(\vartheta) + \ldots = \sum_0^\infty \mathfrak{A}_m P_m(\vartheta) \tag{2}$$

und deren Koeffizienten nur von r abhängen.

Aus der Grundgleichung (1a) wird unter diesen Umständen nach Eddington:

$$\frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial s} = \cos\vartheta \frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial r} - \frac{\sin\vartheta}{r}\frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial \vartheta} . \tag{3}$$

Aus bekannten Eigenschaften der Kugelfunktionen und dem Ansatz (2) ergeben sich folgende Entwicklungen[2]):

$$\cos\vartheta \frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial r} = \sum_0^\infty \left[\frac{m}{2m-1}\frac{d\mathfrak{A}_{m-1}}{dr} + \frac{m+1}{2m+3}\frac{d\mathfrak{A}_{m+1}}{dr}\right] P_m(\vartheta) \tag{4}$$

$$\left\{ \begin{aligned} &-\frac{\sin\vartheta}{r}\frac{\partial \mathfrak{K}_\nu}{\partial \vartheta} \\ &= \frac{1}{r}\sum_0^\infty \left[\frac{(m+1)(m+2)}{2m+3}\mathfrak{A}_{m+1} - \frac{(m-1)m}{2m-1}\mathfrak{A}_{m-1}\right] P_m(\vartheta) \end{aligned} \right. \tag{5}$$

1) A. S. Eddington, Ztschr. f. Phys. 7. S. 351. 1921.

2) Für die durchzuführenden Rechnungen vgl. E. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen, 2. Aufl. Bd. I, Berlin 1878. Vgl. auch E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig u. Berlin 1909.

Substitution dieser Reihen in (3) ergibt:

$$\frac{\partial \mathfrak{L}_\nu}{\partial s} = \sum_0^\infty f_m P_m(\vartheta), \tag{6}$$

wobei

$$\begin{cases} f_m = \frac{m}{2m-1}\frac{d\mathfrak{A}_{m-1}}{dr} + \frac{m+1}{2m+3}\frac{d\mathfrak{A}_{m+1}}{dr} \\ \quad + \frac{1}{r}\left[\frac{(m+1)(m+2)}{2m+3}\mathfrak{A}_{m+1} - \frac{(m-1)m}{2m-1}\mathfrak{A}_{m-1}\right]. \end{cases} \tag{6a}$$

Setzt man den Wert (6) in (1a) ein und vergleicht auf beiden Seiten die Koeffizienten der Kugelfunktionen gleicher Ordnung, so gelangt man zu den Differentialgleichungen für die Koeffizienten $\mathfrak{A}_m$. Die ersten dieser Gleichungen lauten:

$$\frac{1}{3}\frac{d\mathfrak{A}_1}{dr} + \frac{2}{3r}\mathfrak{A}_1 = 0 \tag{7}$$

$$\frac{d\mathfrak{A}_0}{dr} + \frac{2}{5}\frac{d\mathfrak{A}_2}{dr} + \frac{6}{5r}\mathfrak{A}_2 = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_1 \tag{8}$$

$$\frac{2}{3}\frac{d\mathfrak{A}_1}{dr} + \frac{3}{7}\frac{d\mathfrak{A}_3}{dr} + \frac{1}{r}\left[\frac{12}{7}\mathfrak{A}_3 - \frac{2}{3}\mathfrak{A}_1\right] = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_2 \tag{9}$$

$$\frac{3}{5}\frac{d\mathfrak{A}_2}{dr} - \frac{6}{5r}\mathfrak{A}_2 = -\alpha_\nu \mathfrak{A}_3. \tag{10}$$

b) Integration der Differentialgleichungen

In dem Gleichungssystem (7) bis (10) sind $\mathfrak{A}_4$ sowie alle folgenden Koeffizienten vernachlässigt; dies ist im Falle starker Absorption erlaubt, wie von Jaffé nachgewiesen worden ist (J. 601).

Gleichung (7) ist ohne weiteres integrierbar und liefert:

$$\mathfrak{A}_1 = \frac{C_1}{r^2}. \tag{11}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichungen (8) bis (10) und Elimination von $\mathfrak{A}_3$ aus (10) gelangt man nach kurzer Zwischenrechnung zu folgender Differentialgleichung für $\mathfrak{A}_2$:

$$\frac{d^2\mathfrak{A}_2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\mathfrak{A}_2}{dr} - \mathfrak{A}_2\left[\frac{6}{r^2} + \varkappa_\nu^2\right] = -\frac{c_2}{r^2}, \tag{12}$$

wobei

$$\varkappa_\nu = \sqrt{\frac{35}{9}}\alpha_\nu \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{70\,C_1}{9}\alpha_\nu.$$

Die Gleichung (12) geht durch die Substitution:

$$r = x, \quad \mathfrak{A}_\nu = \frac{v}{x}$$

über in:

$$v'' - v\left(\varkappa_\nu^2 + \frac{6}{x^2}\right) = -\frac{c_2}{x^2}. \tag{13}$$

Die zunächst zu behandelnde homogene Gleichung läßt sich schreiben:

$$v'' + v\left[-\varkappa_\nu^2 - \frac{6}{x^2}\right] = 0 \tag{14}$$

und ist so auf eine Form gebracht, die auf eine Besselsche Funktion führt.[1]) Man erhält die beiden partikulären Lösungen:

$$v_1^1 = \sqrt{x}\, J_{1/2}(i\varkappa_\nu x) \tag{15}$$

und

$$v_2^1 = \sqrt{x}\, N_{1/2}(i\varkappa_\nu x) = -\sqrt{x}\, J_{-1/2}(i\varkappa_\nu x). \tag{16}$$

Da der Index der in die Lösungen eingehenden Besselfunktionen die Hälfte einer ungeraden Zahl ist, und sich in diesem Fall die Besselfunktionen durch elementare Funktionen ersetzen lassen, so folgen für v_1^1 und v_2^1 die Lösungen:

$$v_1^1 = e^{\xi}\left[\frac{3}{\xi} - \frac{3}{\xi^2} - 1\right] + e^{-\xi}\left[\frac{3}{\xi} + \frac{3}{\xi^2} + 1\right] \tag{17}$$

$$v_2^1 = e^{\xi}\left[-\frac{3}{\xi} + \frac{3}{\xi^2} + 1\right] + e^{-\xi}\left[\frac{3}{\xi} + \frac{3}{\xi^2} + 1\right], \tag{18}$$

wobei $\xi = \varkappa_\nu x$ ist.

Durch Vergleichung von (17) und (18) erkennt man sofort, daß schon die folgenden beiden Werte partikuläre Integrale der Differentialgleichung (14) sind:

$$v_1 = e^{\xi}\left[\frac{3}{\xi} - \frac{3}{\xi^2} - 1\right] \tag{19}$$

$$v_2 = e^{-\xi}\left[\frac{3}{\xi} + \frac{3}{\xi^2} + 1\right]. \tag{20}$$

Man überzeugt sich nun leicht, daß $v_3 = \frac{c_2}{\xi^2}$ ein partikuläres Integral der inhomogenen Differentialgleichung (13) ist; daher ist das allgemeine Integral von (13):

$$v = \frac{c_2}{\xi^2} + C_2 e^{-\xi}\left[\frac{3}{\xi} + \frac{3}{\xi^2} + 1\right] + C_4 e^{\xi}\left[\frac{3}{\xi} - \frac{3}{\xi^2} - 1\right]. \tag{21}$$

1) Vgl. E. Jahnke u. F. Emde, a. a. O., S. 90ff.

Nunmehr erhält man für $\mathfrak{A}_2$ den folgenden Wert:

$$(22)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A}_2 = {} & \frac{70\,C_1\,\alpha_\nu}{9\,\varkappa_\nu^{\,2}\,r^5} + \frac{C_3\,e^{-\varkappa_\nu r}}{r}\left[\frac{3}{\varkappa_\nu r} + \frac{3}{\varkappa_\nu^{\,2} r^2} + 1\right] \\ & + \frac{C_4\,e^{\varkappa_\nu r}}{r}\left[\frac{3}{\varkappa_\nu r} - \frac{3}{\varkappa_\nu^{\,2} r^2} - 1\right] \end{aligned} \right.$$

als Lösung der vorgelegten Differentialgleichung (12). Ferner folgt aus (10) für $\mathfrak{A}_3$:

$$(23)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A}_3 = {} & \frac{70\,C_1}{3\,r^4\,\varkappa_\nu^{\,2}} + \frac{3\,C_3\,e^{-\varkappa_\nu r}}{5\,r^3\,\alpha_\nu}\left[\frac{15}{\varkappa_\nu r} + \frac{15}{\varkappa_\nu^{\,2} r^2} + \varkappa_\nu r + 6\right] \\ & + \frac{3\,C_4\,e^{\varkappa_\nu r}}{5\,r^3\,\alpha_\nu}\left[\frac{15}{\varkappa_\nu r} - \frac{15}{\varkappa_\nu^{\,2} r^2} + \varkappa_\nu r - 6\right] \end{aligned} \right.$$

und aus (8):

$$(24)\qquad \mathfrak{A}_0 = \frac{\alpha_\nu\,C_1}{r} + C_2 - \frac{2}{5r}\left(C_3\,e^{-\varkappa_\nu r} - C_4\,e^{\varkappa_\nu r}\right).$$

Damit sind die Koeffizienten $\mathfrak{A}_0$ bis $\mathfrak{A}_3$ gewonnen; die auftretenden Integrationskonstanten sind aus den Grenzbedingungen zu bestimmen.

c) Einführung der Grenzbedingungen

Wir betrachten den Raum zwischen zwei schwarzen Kugelschalen S_1 und S_2 mit den Radien ϱ und $\varrho + d$. Als Grenzbedingungen nehmen wir an, daß S_1 isotrope Strahlung von der Intensität $\mathfrak{K}_{r,1}$, und S_2 isotrope Strahlung von der Intensität $\mathfrak{K}_{r,2}$ ins Strahlungsfeld sendet. Zur näherungsweisen Befriedigung dieser Grenzbedingungen ist nun (J. 611) die Strahlungsintensität $\mathfrak{K}_\nu$ in der Weise in zwei Bestandteile $\mathfrak{K}_\nu^{\,1}$ und $\mathfrak{K}_\nu^{\,2}$ zu zerlegen, daß $\mathfrak{K}_\nu^{\,1}$ mit $\mathfrak{K}_\nu$ in den Richtungen

$$(25)\qquad 0 < \vartheta < \arccos\sqrt{1-\lambda}, \quad \lambda = \left(\frac{\varrho}{r}\right)^2$$

übereinstimmt, wobei r die Entfernung des Aufpunktes vom Kugelmittelpunkt ist, und in den Richtungen

$$(26)\qquad \arccos\sqrt{1-\lambda} < \vartheta < \pi$$

verschwindet, während umgekehrt $\mathfrak{K}_\nu^{\,2}$ in der letzteren Richtung mit $\mathfrak{K}_\nu$ übereinstimmt und in den durch (25) festgelegten Richtungen verschwindet. Dann ist die Strahlungsintensität an jeder Stelle des Raumes gegeben durch die Beziehung

$$\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_\nu^{\,1} + \mathfrak{K}_\nu^{\,2}.$$

Die Rechnung ergibt:

$$(27)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{K}_\nu^{\,1} = &\left[\frac{\mathfrak{A}_0}{2}\left(1-\sqrt{1-\lambda}\right)+\frac{\mathfrak{A}_1}{4}\lambda+\frac{\mathfrak{A}_2}{4}\lambda\sqrt{1-\lambda}\right.\\ &\left.+\frac{\mathfrak{A}_3}{16}\lambda(4-5\lambda)\right]+\left[\frac{3}{4}\mathfrak{A}_0\lambda+\frac{\mathfrak{A}_1}{2}\left(1-(1-\lambda)\sqrt{1-\lambda}\right)\right.\\ &\left.+\frac{3\mathfrak{A}_2}{16}\lambda(4-3\lambda)+\frac{3\mathfrak{A}_3}{4}\lambda(1-\lambda)\sqrt{1-\lambda}\right]\cos\vartheta+\dots \end{aligned}\right.$$

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{K}_\nu^{\,2} = &\left[\frac{\mathfrak{A}_0}{2}\left(1+\sqrt{1-\lambda}\right)-\frac{\mathfrak{A}_1}{4}\lambda-\frac{\mathfrak{A}_2}{4}\lambda\sqrt{1-\lambda}\right.\\ &\left.-\frac{\mathfrak{A}_3}{16}\lambda(4-5\lambda)\right]+\left[-\frac{3}{4}\mathfrak{A}_0\lambda+\frac{\mathfrak{A}_1}{2}\left(1+(1-\lambda)\sqrt{1-\lambda}\right)\right.\\ &\left.-\frac{3\mathfrak{A}_2}{16}\lambda(4-3\lambda)-\frac{3\mathfrak{A}_3}{4}\lambda(1-\lambda)\sqrt{1-\lambda}\right]\cos\vartheta+\dots \end{aligned}\right.$$

Weiter ist jetzt eine Funktion $\mathfrak{K}_{\nu_1}^*$ herzustellen, die für $0<\vartheta<\frac{\pi}{2}=\mathfrak{K}_{\nu_1}$ ist und in den Richtungen $\frac{\pi}{2}<\vartheta<\pi$ verschwindet, sowie eine zweite Funktion $\mathfrak{K}_{\nu_2}^*$, die in dieser letzteren Richtung gleich $\mathfrak{K}_{\nu_2}$ ist und für $0<\vartheta<\frac{\pi}{2}$ verschwindet. Man findet:

$$(29)\qquad \mathfrak{K}_{\nu_1}^* = \mathfrak{K}_{\nu_1}\left(\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\cos\vartheta\pm\dots\right)$$

$$(30)\qquad \mathfrak{K}_{\nu_2}^* = \mathfrak{K}_{\nu_2}\left(\frac{1}{2}-\frac{3}{4}\cos\vartheta\pm\dots\right).$$

Die Grenzbedingungen erfordern, daß an der inneren Kugelfläche des „Kugelkondensators" $\mathfrak{K}_\nu^{\,1}$ mit $\mathfrak{K}_{\nu_1}^*$ übereinstimmt, an der äußeren Kugelfläche dagegen $\mathfrak{K}_\nu^{\,2}$ mit $\mathfrak{K}_{\nu_2}^*$ identisch ist:

$$(31)\qquad \mathfrak{K}_\nu^{\,1} = \mathfrak{K}_{\nu_1}^* \qquad \text{für} \qquad \varrho = r\,(\lambda=1)$$

$$(32)\qquad \mathfrak{K}_\nu^{\,2} = \mathfrak{K}_{\nu_2}^* \qquad \text{für} \qquad \varrho+d=r\left(\lambda=\left(\frac{\varrho}{\varrho+d}\right)^2\right).$$

Durch Vergleichung der Koeffizienten der Kugelfunktionen gleicher Ordnung erhält man so ein in C_1, C_2, C_3, C_4 lineares Gleichungssystem, daß für beliebige Werte von ϱ und d gültig ist. Da dieses Gleichungssystem sehr unübersichtlich ist und die Berechnung der Größen des Strahlungsfeldes für beliebige Werte von ϱ und d für unsere Problemstellung kein Interesse hat, so machen wir die Annahme, daß $d \ll \varrho$ sein soll: $\frac{d}{\varrho}=\varepsilon$ von der Art, daß $\varepsilon^{1/n}$ von der gleichen Größenordnung wie $1/\alpha_\nu d$ ist, so daß nur Glieder, die in diesen Größen linear

sind, Berücksichtigung zu finden brauchen. Überdies möge noch ϱ sehr groß sein; auf diese Weise erhalten wir eine im Verhältnis zum Radius sehr dünne Schicht von großem Krümmungsradius, d. h. wir nähern uns dem ebenen Fall, der von Jaffé behandelt wurde (J. 608). Im Grenzfall des unendlich großen Krümmungsradius müssen die erhaltenen Formeln in die Jaffé'schen übergehen.[1]) Setzt man

$$(33)\quad C_1' = \frac{C_1}{\varrho^2}\quad C_2' = \frac{\alpha_\nu C_1}{\varrho} + C_2\quad C_3' = \frac{C_3}{\varrho}e^{\varkappa_\nu \varrho}\quad C_4' = -\frac{C_4 e^{\varkappa_\nu \varrho}}{\varrho}$$

und

$$r = \varrho + x, \qquad \frac{x}{\varrho} = \xi,$$

so erhält man aus den Gleichungen (11), (22), (23), (24) für $\mathfrak{A}_0 \dots \mathfrak{A}_3$:

$$(34)\quad \begin{cases} \mathfrak{A}_0 = -\alpha_\nu C_1' x + C_2' - \frac{2}{5} C_3'(1-\xi) e^{-\varkappa_\nu x} - \frac{2}{5} C_4'(1-\xi) e^{\varkappa_\nu x} \\ \mathfrak{A}_1 = C_1'(1-2\xi) \\ \mathfrak{A}_2 = C_3'(1-\xi) e^{-\varkappa_\nu x} + C_4'(1-\xi) e^{\varkappa_\nu x} \\ \mathfrak{A}_3 = \sqrt{\frac{7}{5}}\,(C_3' e^{-\varkappa_\nu x} - C_4' e^{\varkappa_\nu x})(1-\xi). \end{cases}$$

Berücksichtigt man ferner, daß die Gleichungen (27) und (28) übergehen in:

$$(35)\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_\nu^{\,1} = \left[\frac{\mathfrak{A}_0}{2}(1-\sqrt{2\varepsilon}) + \frac{\mathfrak{A}_1}{4} + \frac{\mathfrak{A}_2}{4}\sqrt{2\varepsilon} - \frac{\mathfrak{A}_3}{16}\right] \\ \qquad\qquad + \left[\frac{3\mathfrak{A}_0}{4} + \frac{\mathfrak{A}_1}{2} + \frac{3\mathfrak{A}_2}{16}\right]\cos\vartheta + \dots \\ \mathfrak{R}_\nu^{\,2} = \left[\frac{\mathfrak{A}_0}{2}(1+\sqrt{2\varepsilon}) - \frac{\mathfrak{A}_1}{4} - \frac{\mathfrak{A}_2}{4}\sqrt{2\varepsilon} + \frac{\mathfrak{A}_3}{16}\right] \\ \qquad\qquad + \left[-\frac{3\mathfrak{A}_0}{4} + \frac{\mathfrak{A}_1}{2} - \frac{3\mathfrak{A}_2}{16}\right]\cos\vartheta + \dots \end{cases}$$

1) Es sei hier bemerkt, daß in die Jaffé'sche Berechnung des ebenen Problems ein geringfügiger Rechenfehler eingegangen ist. In den beiden Gleichungen (58), S. 611 der ersten Arbeit ist $\mathfrak{A}_2$ durch $\mathfrak{A}_2/2$ zu ersetzen. Dadurch ändern sich die Gleichungen (61) bis (63) in unbedeutenden Zahlenfaktoren, und in dem Schlußergebnis (63a) und (64) ist:

$$b_1 = \frac{2}{13}\left(\frac{32}{3} - \sqrt{\frac{7}{5}}\right) \quad \text{und} \quad b_2 = -\frac{20}{39}\left(\sqrt{\frac{7}{5}} - 2\right)$$

zu setzen.

so liefern die Grenzbedingungen (31), (32):

$$(36)\quad \begin{cases} \frac{C_1'}{4}+\frac{C_2'}{2}-\left(\frac{1}{5}+\frac{1}{16}\sqrt{\frac{7}{5}}\right)C_3'-\left(\frac{1}{5}-\frac{1}{16}\sqrt{\frac{7}{5}}\right)C_4'=\frac{\mathfrak{R}_{\nu_1}}{2} \\ -\left(\frac{1}{4}+\frac{\alpha_\nu d}{2}+\frac{\alpha_\nu d}{2}\sqrt{2\varepsilon}\right)C_1'+\frac{C_2'}{2}(1+\sqrt{2\varepsilon}) \\ \qquad -\left(\frac{1}{5}-\frac{1}{16}\sqrt{\frac{7}{5}}+\frac{9}{20}\sqrt{2\varepsilon}\right)e^{-\varkappa_\nu d}C_3' \\ \qquad -\left(\frac{1}{5}+\frac{1}{16}\sqrt{\frac{7}{5}}+\frac{9}{20}\sqrt{2\varepsilon}\right)e^{+\varkappa_\nu d}C_4'=\frac{\mathfrak{R}_{\nu_2}}{2} \\ \frac{C_1'}{2}+\frac{3}{4}C_2'-\frac{9}{80}C_3'-\frac{9}{80}C_4'=\frac{3\mathfrak{R}_{\nu_1}}{4} \\ \left(\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\alpha_\nu d\right)C_1'-\frac{3}{4}C_2'+\frac{9}{80}e^{-\varkappa_\nu d}C_3'+\frac{9}{80}e^{\varkappa_\nu d}C_4'=-\frac{3\mathfrak{R}_{\nu_2}}{4} \end{cases}$$

Man setze weiter:

$$(37)\quad \begin{cases} C_1'=C_1^0+C_1^1\sqrt{2\varepsilon} & C_2'=C_2^0+C_2^1\sqrt{2\varepsilon} \\ C_3'=C_3^0+C_3^1\sqrt{2\varepsilon} & C_4'=C_4^0+C_4^1\sqrt{2\varepsilon}, \end{cases}$$

wobei $C_1^0 \dots C_4^0$ die ursprünglichen Jaffé'schen Konstanten des ebenen Problems sind.

Durch Einsetzen von (37) in (36) folgt das in $C_1^1 \dots C_4^1$ lineare Gleichungssystem:

$$(38)\quad \begin{cases} \frac{C_1^1}{4}+\frac{C_2^1}{2}-\left(\frac{1}{5}+\frac{1}{16}\sqrt{\frac{7}{5}}\right)C_3^1-\left(\frac{1}{5}-\frac{1}{16}\sqrt{\frac{7}{5}}\right)C_4^1=0 \\ -\left(\frac{1}{4}+\frac{\alpha_\nu d}{2}\right)C_1^1+\frac{C_2^1}{2}-\left(\frac{1}{5}-\frac{1}{16}\sqrt{\frac{7}{5}}\right)e^{-\varkappa_\nu d}C_3^1 \\ \qquad -\left(\frac{1}{5}+\frac{1}{16}\sqrt{\frac{7}{5}}\right)e^{\varkappa_\nu d}C_4^1=\frac{Q}{2} \\ \frac{C_1^1}{2}+\frac{3}{4}C_2^1-\frac{9}{80}C_3^1-\frac{9}{80}C_4^1=0 \\ \left(\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\alpha_\nu d\right)C_1^1-\frac{3}{4}C_2^1+\frac{9}{80}C_3^1e^{-\varkappa_\nu d}+\frac{9}{80}C_4^1e^{\varkappa_\nu d}=0, \end{cases}$$

wobei

$$Q=\frac{3}{1280}\,\frac{\mathfrak{R}_{\nu_1}-\mathfrak{R}_{\nu_2}}{D}$$

$$\left[\left(81+60\sqrt{\frac{7}{5}}\right)\alpha_\nu d\,e^{\varkappa_\nu d}-\left(81-60\sqrt{\frac{7}{5}}\right)\alpha_\nu d\,e^{-\varkappa_\nu d}\right.$$

$$\left.+\left(24+25\sqrt{\frac{7}{5}}\right)e^{\varkappa_\nu d}-\left(24-25\sqrt{\frac{7}{5}}\right)e^{-\varkappa_\nu d}+30\sqrt{\frac{7}{5}}\right]-\mathfrak{R}_{\nu_2}$$

und D die Determinante des aus (38) durch Elimination von C_1^1 und C_3^1 entstehenden Gleichungssystemes ist:

$$(39)\quad \begin{cases} D = \frac{3}{1280}\Big[\Big(81+60\sqrt{\frac{7}{5}}\Big)\alpha_\nu d\, e^{\varkappa_\nu d} + \Big(120+86\sqrt{\frac{7}{5}}\Big)e^{\varkappa_\nu d} \\ \qquad - 12\sqrt{\frac{7}{5}} + \Big(-81+60\sqrt{\frac{7}{5}}\Big)\alpha_\nu d\, e^{-\varkappa_\nu d} \\ \qquad + \Big(-120+86\sqrt{\frac{7}{5}}\Big)e^{-\varkappa_\nu d}\Big]. \end{cases}$$

Im Grenzfall starker Absorption ($\alpha_\nu d \gg 1$) erhält man für C_1^1 bis C_4^1 die Werte:

$$(40)\quad \begin{cases} C_1^1 = \frac{9}{10} b_2 \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1} - \mathfrak{K}_{\nu_2}}{\alpha_\nu d} \\ C_2^1 = -\frac{1}{20} b_1 b_2 \frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{\alpha_\nu d} \\ C_3^1 = \frac{9}{10} b_2^2 \frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{\alpha_\nu d} \\ C_4^1 = -6 b_2 \frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{e^{\varkappa_\nu d}} + \frac{6 b_2}{\alpha_\nu d\, e^{\varkappa_\nu d}} \\ \qquad \Big\{\mathfrak{K}_{\nu_1}\Big(\frac{b_1}{2} - \frac{9}{10} b_2\Big) - \mathfrak{K}_{\nu_2}\Big(\frac{b_1}{2} - \frac{21}{20} b_2\Big)\Big\}, \end{cases}$$

wobei

$$b_1 = \frac{2}{13}\Big(\frac{32}{3} - \sqrt{\frac{7}{5}}\Big)$$

$$b_2 = -\frac{20}{39}\Big(\sqrt{\frac{7}{5}} - 2\Big).$$

Aus (40) ergeben sich mittels (37) und (33) die folgenden Lösungen für C_1 bis C_4:

$$(41)\quad \begin{cases} C_1 = \frac{\varrho^2}{\alpha_\nu d}(\mathfrak{K}_{\nu_1} - \mathfrak{K}_{\nu_2})\Big(1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\Big) + \frac{9}{10} b_2 \frac{\varrho^2}{\alpha_\nu d} \mathfrak{K}_{\nu_2} \sqrt{2\varepsilon} \\ C_2 = \mathfrak{K}_{\nu_1} - \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1} - \mathfrak{K}_{\nu_2}}{d}\Big(1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\Big) - \frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{d}\frac{9}{10} b_2 \Big(\varrho + \frac{b_1}{18\alpha_\nu}\Big)\sqrt{2\varepsilon} \\ C_3 = b_2 \frac{\varrho\, e^{\varkappa_\nu \varrho}}{\alpha_\nu d}(\mathfrak{K}_{\nu_1} - \mathfrak{K}_{\nu_2})\Big(1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\Big) + \frac{9}{10} b_2^2 \frac{\varrho\, e^{\varkappa_\nu \varrho}}{\alpha_\nu d} \mathfrak{K}_{\nu_2} \sqrt{2\varepsilon} \\ C_4 = b_2 \frac{\varrho}{\alpha_\nu d\, e^{\varkappa_\nu(\varrho+d)}}(\mathfrak{K}_{\nu_1} - \mathfrak{K}_{\nu_2})\Big(1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\Big) \\ \qquad - 6 b_2 \frac{\varrho}{e^{\varkappa_\nu(\varrho+d)}} \mathfrak{K}_{\nu_2} \sqrt{2\varepsilon} + 6 b_2 \frac{\varrho}{\alpha_\nu d\, e^{\varkappa_\nu(\varrho+d)}} \\ \qquad \Big\{\mathfrak{K}_{\nu_2}\Big(\frac{b_1}{2} - \frac{9}{10} b_2\Big) - \mathfrak{K}_{\nu_2}\Big(\frac{b_1}{2} - \frac{21}{20} b_2\Big)\Big\}\sqrt{2\varepsilon}. \end{cases}$$

Aus (34) können nunmehr $\mathfrak{A}_0$, $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{A}_2$, $\mathfrak{A}_3$ berechnet werden. Man kennt damit die Strahlungsintensität als Funktion der Richtung, weiter auch durch die folgenden Beziehungen die Strahlungsdichte und den Strahlungsstrom (J. 593, 594):

$$u_\nu = \frac{8\pi \mathfrak{A}_0}{q} \qquad \mathfrak{S}_{\nu r} = \frac{8\pi \mathfrak{A}_1}{3}.$$

Für die beiden letzteren folgen aus der obigen Rechnung die Werte:

$$(42)\quad \mathfrak{S}_{\nu r} = \frac{8\pi}{3}\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu_1} - \mathfrak{K}_{\nu_2}}{\alpha_\nu d}\left[1 - \frac{b_1}{\alpha_\nu d}\right] + \frac{12\pi}{5}\,\frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{\alpha_\nu d}\, b_2 \sqrt{2\varepsilon}$$

$$(43)\quad \left\{ u_\nu = \frac{8\pi}{q}\left\{\left[\mathfrak{K}_{\nu_1} - \frac{x}{d}(\mathfrak{K}_{\nu_1} - \mathfrak{K}_{\nu_2}) - \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1} - \mathfrak{K}_{\nu_2}}{\alpha_\nu d}\left(\frac{b_1}{2}\left(1 - \frac{2x}{d}\right)\right)\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left. + \frac{2b_2}{5}\left(e^{-\alpha_\nu x} - e^{-\alpha_\nu (d-x)}\right)\right)\right] - \frac{12}{5} b_2 \mathfrak{K}_{\nu_2} e^{-\alpha_\nu (d-x)} \sqrt{2\varepsilon}\right\}.$$

Man erkennt, daß für $\varepsilon = 0$, d. h. für verschwindende Krümmung, die Formeln (42) und (43) wieder in die von Jaffé für den ebenen Fall ermittelten übergehen, oder:

Der Fehler, der bei Vernachlässigung der Krümmung im Fall starker Absorption begangen wird, ist von der Größenordnung $\varepsilon^{1/2}$. Findet insbesondere an der äußeren Begrenzung keine Einstrahlung statt ($\mathfrak{K}_{\nu_2} = 0$), so verschwindet das $\varepsilon^{1/2}$ proportionale Glied; der Fehler ist also dann höchstens von der Ordnung ε.

2. Schwache Absorption

a) Berechnung des Emissionskoeffizienten

Wir gehen von der Beziehung (J. 618, Gl. 66 u. 67):

$$(44)\qquad \varepsilon_\nu = \varepsilon_{\nu_0} + \varepsilon_{\nu_1}\alpha + \dots$$

aus, wobei

$$(45)\quad \begin{cases} \varepsilon_{\nu_0} = \mathfrak{E}_\nu = 0 \\ \varepsilon_{\nu_1} = \dfrac{1}{4\pi}\displaystyle\int_{f^*} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2}\,\overline{\mathfrak{K}_\nu}\cos(Nr)\,df_1. \end{cases}$$

Hierbei bedeutet r die Entfernung des Aufpunktes $P(x\,y\,z)$, für den ε_ν berechnet werden soll, vom Integrationselement dv_1 (mit den Koordinaten x_1, y_1, z_1), (Nr) den Winkel zwischen r und der Normalen N des Flächenelementes df_1 der Begrenzung; $\overline{\mathfrak{K}_\nu}$ ist die Intensität der von einem Oberflächenelement der

Begrenzung ausgehenden Strahlung und reduziert sich an jeder Oberfläche auf das $\mathfrak{K}_{\nu i}$ der Grenzbedingung. Ferner sei c_1 der innere und c_2 der äußere Hohlkugelradius. Die Integration ist über denjenigen Teil f^* der Begrenzung zu erstrecken, der vom Aufpunkt aus sichtbar ist.

Da wir bei der Rechnung $e^{-\alpha_\nu r}$ nach Potenzen von $\alpha_\nu r$ entwickeln wollen, so gelten die folgenden Rechnungen nur für kleine $\alpha_\nu r$. Weiter wollen wir die Reihe (44) nach dem zweiten Glied abbrechen, d. h. Glieder von der Ordnung α_ν^2 bereits vernachlässigen.

Aus (45) folgt:

$$\varepsilon_{\nu_1} = \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1}}{4\pi}\int_{f_1} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2}\cos(Nr)\,df_1 + \frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{4\pi}\int_{f_2} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2}\cos(Nr)\,df_2, \tag{46}$$

oder

$$\begin{cases} \varepsilon_{\nu_1}' = \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu_1}}{4\pi}\displaystyle\int_{f_1} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2}\cos(Nr)\,df_1 \\ \varepsilon_{\nu_1}'' = \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{4\pi}\displaystyle\int_{f_2} \frac{e^{-\alpha_\nu r}}{r^2}\cos(Nr)\,df_2, \end{cases} \tag{47}$$

so daß

$$\varepsilon_{\nu_1} = \varepsilon_{\nu_1}' + \varepsilon_{\nu_1}''$$

ist.

Dabei bedeuten f_1 und f_2 diejenigen Kalotten der inneren bzw. äußeren Kugel, von denen Strahlung nach P gelangen kann.

Ist ϱ die Entfernung des Aufpunktes vom Kugelmittelpunkt und ϑ in gewohnter Weise der Winkel zwischen ϱ und r, so folgt für r und df_1 durch leichte Rechnung:

$$r = \varrho\cos\vartheta - \sqrt{c_1^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta} \qquad df_1 = \frac{2\pi r^2\sin\vartheta}{\cos(Nr)}\,d\vartheta.$$

Entwickelt man die erste Gleichung (47) nach Potenzen von $\alpha_\nu r$ und setzt die Werte für r und df_1 ein, so folgt in erster Näherung:

$$\varepsilon_{\nu_1}' = \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1}}{2}\int_0^{\arcsin c_1/\varrho} \sin\vartheta\,d\vartheta = \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1}}{2}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{c_1^2}{\varrho^2}}\right). \tag{48}$$

Ganz entsprechend gestaltet sich die Berechnung von ε_{ν_1}'' aus der zweiten Gleichung (47). Hier ergeben sich die Werte:

$$r = \varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta} \qquad df_2 = -\frac{2\pi r^2\sin\vartheta}{\cos(Nr)}\,d\vartheta,$$

mithin

$$(49)\qquad \varepsilon_{\nu_1}'' = \frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{2}\int_{\text{arc sin } c_1/\varrho}^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{2}\left(1+\sqrt{1-\frac{c_1^2}{\varrho^2}}\right).$$

Aus den Gleichungen (48) und (49) ergibt sich so:

$$\varepsilon_{\nu_1} = \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1}}{2}\left(1-\sqrt{1-\frac{c_1^2}{\varrho^2}}\right)+\frac{\mathfrak{K}_{\nu_2}}{2}\left(1+\sqrt{1-\frac{c_2^2}{\varrho^2}}\right).$$

Nunmehr folgt aus (44) der Wert des Emissionskoeffizienten für den Aufpunkt:

$$(50)\qquad \varepsilon_\nu = \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1}+\mathfrak{K}_{\nu_2}}{2}\alpha_\nu - \frac{\mathfrak{K}_{\nu_1}-\mathfrak{K}_{\nu_2}}{2}\alpha_\nu\sqrt{1-\frac{c_1^2}{\varrho^2}}\,.$$

b) Berechnung der Strahlungsintensität und des Strahlungsstromes

Ist Q ein Punkt der begrenzenden Kugeloberflächen und P der Aufpunkt, für den die Strahlungsintensität als Funktion der Richtung berechnet werden soll, so sei r_0 die Entfernung PQ und $\overline{\mathfrak{K}_\nu}$ die Intensität der von der Grenzfläche bei Q emittierten schwarzen Strahlung. Dann gilt die Gleichung (J. 617, Gl. IV a):

$$(51)\qquad \mathfrak{K}_\nu = \overline{\mathfrak{K}_\nu}\, e^{-\alpha_\nu r_0} + \int_0^{r_0} e^{-\alpha_\nu r}\,\varepsilon_\nu(x_1\,y_1\,z_1)\,d\,r_1\,.$$

Es sind hier, wie man sofort erkennt, zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem $\vartheta < \text{arc sin}\frac{c_1}{\varrho}$ oder $\vartheta > \text{arc sin}\frac{c_1}{\varrho}$. Im Laufe der Rechnung wird es sich dann zeigen, daß das zweite Intervall $\text{arc sin}\frac{c_1}{\varrho} < \vartheta < \pi$ nochmals unterteilt werden muß, um die Ausführung der Integrationen zu ermöglichen.

$$\alpha)\quad 0 < \vartheta\ \text{arc sin}\frac{c_1}{\varrho}\,.$$

Für dieses Intervall folgt aus (51) mit Benutzung von (50) sofort:

$$(52)\quad \left\{\begin{aligned}\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1}\, e^{-\alpha_\nu(\varrho\cos\vartheta-\sqrt{c_1^2-\varrho^2\sin^2\vartheta})} + \int_0^{\varrho\cos\vartheta-\sqrt{c_1^2-\varrho^2\sin^2\vartheta}} \Big[\frac{\mathfrak{K}_{\nu 1}}{2}\alpha_\nu\Big(1-\sqrt{1-\frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\Big)\\ +\frac{\mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\alpha_\nu\Big(1+\sqrt{1-\frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\Big)\Big]e^{-\alpha_\nu r}\,d\,r\,,\end{aligned}\right.$$

wobei $\varrho_1^2 = \varrho^2 + r_1^2 - 2\,\varrho\, r_1\cos\vartheta$ ist.

Behalten wir nur Glieder erster Ordnung in α_ν bei, so wird:

$$(53)\quad \begin{cases} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1} - \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\,\alpha_\nu \Big[\varrho\cos\vartheta - \sqrt{c_1^{\,2} - \varrho^2\sin^2\vartheta} \\ \qquad + \displaystyle\int_0^{\varrho\cos\vartheta - \sqrt{c_1^{\,2} - \varrho^2\sin^2\vartheta}} \sqrt{1 - \frac{c_1^{\,2}}{\varrho_1^{\,2}}}\, dr\Big] . \end{cases}$$

Es handelt sich noch um die Berechnung des Integrales:

$$(54)\qquad J_1 = \int_0^{\varrho\cos\vartheta - \sqrt{c_1^{\,2} - \varrho^2\sin^2\vartheta}} \sqrt{1 - \frac{c_1^{\,2}}{\varrho_1^{\,2}}}\, dr .$$

Durch Einsetzen des Wertes für $\varrho_1^{\,2}$ und Substitution von

$$x^2 = 1 - \frac{c_1^{\,2} - \varrho^2\sin^2\vartheta}{(r - \varrho\cos\vartheta)^2}$$

erhält man für J_1:

$$J_1 = c_1 \int_0^{k_1} \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}\sqrt{1 - \varkappa^2 x^2}} - \varkappa^2 c_1 \int_0^{k_1} \frac{x^2\, dx}{\sqrt{1 - x^2}\sqrt{1 - \varkappa^2 x^2}} - k_1 ,$$

wobei

$$\varkappa = \frac{\varrho\sin\vartheta}{c_1} < 1, \qquad k_1 = \frac{\sqrt{\varrho^2 - c_1^{\,2}}}{\varrho\cos\vartheta} .$$

Durch die weitere Substitution von $x = \sin\varphi$ erhält man nach den bekannten Umrechnungsformeln für die elliptischen Normalintegrale 1. und 2. Gattung:

$$J_1 = c_1 \int_0^{\arcsin k_1} d\varphi \sqrt{1 - \varkappa^2\sin^2\varphi} - \varrho\, k_1 = c_1\, E(\arcsin k_1 \,|\, \varkappa) - \varrho\, k_1 .$$

Aus (53) folgt nunmehr:

$$(55)\quad \begin{cases} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1} - \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\,\alpha_\nu \big[\varrho\cos\vartheta - \sqrt{c_1^{\,2} - \varrho_2\sin^2\vartheta} \\ \qquad - \varrho\, k_1 + c_1\, E(\arcsin k_1 \,|\, \varkappa)\big] . \end{cases}$$

$$\beta)\quad \arcsin\frac{c_1}{\varrho} < \vartheta < \arccos - \left|\sqrt{1 - \frac{c_1^{\,2}}{\varrho^2}}\right| .$$

Aus Gleichung (51) folgt unmittelbar mit der angegebenen Näherung:

$$(56)\quad \begin{cases} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 2} + \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\,\alpha_\nu \Big[\big(\varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^{\,2} - \varrho^2\sin^2\vartheta}\big) \\ \qquad - \displaystyle\int_0^{\varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^{\,2} - \varrho^2\sin^2\vartheta}} \sqrt{1 - \frac{c_1^{\,2}}{\varrho_1^{\,2}}}\, dr\Big] . \end{cases}$$

Wir setzen:

$$J_2 = \int_0^{\varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta}} \sqrt{1 - \frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\, dr \,,$$

wobei

$$\varrho_1^2 = r_1^2 - 2\varrho r_1 \cos\vartheta + \varrho^2 \,,$$

und erhalten durch die nacheinander ausgeführten Substutionen:

$$\frac{(r - \varrho\cos\vartheta)^2}{(r - \varrho\cos\vartheta)^2 - (c_1^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta)} = y^2, \quad y = \sin\varphi \,,$$

für J_2 den Wert

$$J_2 = -\frac{c_1}{\eta}\left[E(\arcsin k_3 \,|\, \eta) - E(\arcsin k_3 \,|\, \eta)\right]$$
$$+ \frac{c_2(\varrho^2\sin^2\vartheta - c_1^2)}{\sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta}\sqrt{c_2^2 - c_1^2}} - \frac{\varrho^2\sin^2\vartheta - c_1^2}{\cos\vartheta\sqrt{\varrho^2 - c_1^2}} - \varrho k_1 + \frac{c_2}{k_2} \,,$$

wobei

$$k_2 = \frac{\varrho\cos\vartheta}{\sqrt{\varrho^2 - c_1^2}} \qquad k_3 = \sqrt{\frac{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta}{c_2^2 - c_1^2}} \qquad \eta = \frac{c_1}{\varrho\sin\vartheta} \,.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in (56) folgt für die Strahlungsintensität in diesem Intervall:

$$(57)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{R}_\nu &= \mathfrak{R}_{\nu 2} + \frac{\mathfrak{R}_{\nu 1} - \mathfrak{R}_{\nu 2}}{2}\alpha_\nu \Big\{ \varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta} \\ &\quad + \varrho k_1 - \frac{c_2}{k_2} + \frac{\varrho^2\sin^2\vartheta - c_1^2}{\cos\vartheta\sqrt{\varrho^2 - c_1^2}} - \frac{c_2(\varrho^2\sin^2\vartheta - c_1^2)}{\sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta}\sqrt{c_2^2 - c_1^2}} \\ &\quad + \varrho\sin\vartheta \cdot E(\arcsin k_2 \,|\, \eta) - \varrho\sin\vartheta\, E(\arcsin k_3 \,|\, \eta)\Big\} \,. \end{aligned} \right.$$

$$\gamma)\quad \arccos -\left|\sqrt{1 - \frac{c_1^2}{\varrho^2}}\right| < \vartheta < \pi \,.$$

Wie im Fall β) folgt für $\mathfrak{R}_\nu$:

$$(58)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{R}_\nu &= \mathfrak{R}_{\nu 2} + \frac{\mathfrak{R}_{\nu 1} - \mathfrak{R}_{\nu 2}}{2}\alpha_\nu \Big\{ \varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta} \\ &\quad - \int_0^{\varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta}} \sqrt{1 - \frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\, dr \Big\} \,; \end{aligned} \right.$$

nur die Berechnung des Integrales

$$J_3 = \int_0^{\varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta}} \sqrt{1 - \frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\, dr \,,$$

wobei

$$\varrho_1^2 = \varrho^2 - 2\varrho r_1 \cos\vartheta + r_1^2$$

gestaltet sich etwas anders (nämlich genau so wie im Fall α). Durch die Substitutionen

$$1 - \frac{c_1^2 - \varrho^2 \sin^2\vartheta}{(r - \varrho\cos\vartheta)^2} = z^2 \qquad z = \sin\varphi$$

erhält man

$$J_3 = c_1 E(\arcsin k_1 \,|\, \zeta) - c_1 E(\arcsin k_4 \,|\, \zeta) - \varrho k_1 + c_2 k_4 ,$$

wobei

$$k_4 = \sqrt{\frac{c_2^2 - c_1^2}{c_2^2 - \varrho^2 \sin^2\vartheta}} \qquad \zeta = \frac{\varrho \sin\vartheta}{c_1} ,$$

so daß sich für die Strahlungsintensität in diesem Intervall ergibt:

$$(59)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 2} + \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2} \alpha_\nu \Big\{ & \varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2 \sin^2\vartheta} \\ & + \varrho k_1 - c_2 k_4 - c_1 E(\arcsin k_1 \,|\, \zeta) + c_1 E(\arcsin k_4 \,|\, \zeta) \Big| . \end{aligned} \right.$$

Wir wollen weiterhin bequeme Näherungsformeln für die $\mathfrak{K}_\nu$ ableiten unter der Voraussetzung, daß der Abstand $d = c_2 - c_1$ der beiden Kugelschalen klein ist im Verhältnis zu den Kugelradien. Diese Näherungsformeln werden wir dann weiter zur Berechnung des Strahlungsstromes benutzen. Für die Näherungsrechnung empfiehlt es sich, auf die ursprünglichen Formeln für $\mathfrak{K}_\nu$ [Formeln (53) und (56)] zurückzugehen. Ähnlich dem vorigen Falle teilen wir den gesamten Wertebereich von ϑ in drei Intervalle

$$0 < \vartheta < \arcsin\frac{c_1}{\varrho}, \qquad \arcsin\frac{c_1}{\varrho} < \vartheta < \frac{\pi}{2}, \qquad \frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi .$$

Zur Berechnung der Strahlungsintensität im ersten Intervall gehen wir von Gleichung (53) aus, die wir durch Einführung der Variablen ϱ_1 anstelle von r_1 in der Form schreiben:

$$\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1} - \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2} \alpha_\nu \left\{ \varrho\cos\vartheta - \sqrt{c_1^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta} + \int_{c_1}^{\varrho} \sqrt{1 - \frac{c_1^2}{\varrho_1^2}} \frac{d\varrho_1}{\sqrt{1 - \frac{\varrho^2\sin^2\vartheta}{\varrho_1^2}}} \right\} .$$

Substituieren wir

$$\varrho_1 = c_1 + \xi, \quad \varrho = c_1 + x, \quad \frac{c_1}{\varrho_1} = 1 - \frac{\xi}{c_1}$$

und behalten Glieder von der Ordnung $x^{3/2}$ bei, so läßt sich die Integration leicht ausführen und wir erhalten:

$$(60)\quad \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 1} - \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\alpha_\nu \left(\varrho\cos\vartheta - \sqrt{c_1^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta} + \frac{x^{3/2}}{\cos\vartheta}\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{c_1}}\right).$$

Ganz analog gehen wir für das zweite Intervall $\arcsin\frac{c_1}{\varrho} < \vartheta < \frac{\pi}{2}$ von Gl. (56) aus, die wir wieder durch Einführung von ϱ_1 anstelle von r_1 in folgender Form schreiben:

$$(61)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 2} + \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\alpha_\nu \Bigg\{ & \varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta} \\ & - 2\int_{\varrho\sin\vartheta}^{\varrho} \sqrt{1 - \frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\,\frac{d\varrho_1}{\sqrt{1 - \frac{\varrho^2\sin^2\vartheta}{\varrho_1^2}}} \\ & - \int_{\varrho}^{c_2} \sqrt{1 - \frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\,\frac{d\varrho_1}{\sqrt{1 - \frac{\varrho^2\sin^2\vartheta}{\varrho_1^2}}} \Bigg\}. \end{aligned} \right.$$

Durch Ausführung der Integration unter Einführung der Integrationsvariablen ξ (vgl. oben) erhält man bei Berücksichtigung von Gliedern der Ordnung $x^{3/2}$ für

$$(62)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 2} + \frac{\mathfrak{K}_{\nu 1} - \mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\alpha_\nu \Bigg\{ & \varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2 - \varrho^2\sin^2\vartheta} \\ & - \frac{1}{\cos\vartheta}\left[\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{c_1}}\left(d^{3/2} + x^{3/2} - 2(\varrho\sin\vartheta - c_1)^{3/2}\right)\right] \Bigg\}. \end{aligned} \right.$$

Für das Intervall $\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$ schließlich gehen wir ebenfalls von Gl. (56) aus; das daselbst auftretende Integral können wir durch Einführung von ϱ_1 und dann von ξ als Integrationsvariable folgendermaßen berechnen:

$$\int_0^{\varrho\cos\vartheta+\sqrt{c_2^2-\varrho^2\sin^2\vartheta}} \sqrt{1-\frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\,dr = \int_{\varrho}^{c_1} \sqrt{1-\frac{c_1^2}{\varrho_1^2}}\,\frac{d\varrho_1}{\sqrt{1-\frac{\varrho^2\sin^2\vartheta}{\varrho_1^2}}} =$$

$$-\frac{d^{3/2}-x^{3/2}}{\cos\vartheta}\,\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{c_1}}\,,$$

so daß sich für die Strahlungsintensität in diesem Intervall ergibt:

$$(63)\quad \begin{cases} \mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_{\nu 2} + \dfrac{\mathfrak{K}_{\nu 1}-\mathfrak{K}_{\nu 2}}{2}\,\alpha_\nu \left(\varrho\cos\vartheta + \sqrt{c_2^2-\varrho^2\sin^2\vartheta}\right. \\ \qquad \left. + \dfrac{d^{3/2}-x^{3/2}}{\cos\vartheta}\cdot\dfrac{2}{3}\sqrt{\dfrac{2}{c_1}}\right)\,. \end{cases}$$

Es ist zu beachten, daß in den Formeln (60), (62), (63) die Wurzeln $\sqrt{c_1^2-\varrho^2\sin^2\vartheta}$ bzw. $\sqrt{c_2^2-\varrho^2\sin^2\vartheta}$ nicht nach den kleinen Größen x und $d-x$ entwickelt werden dürfen, weil sonst die im folgenden auszuführenden Integrationen nach ϑ nicht mehr zulässig sind. Aus den Näherungsformeln (60), (62) und (63) ergibt sich nunmehr der Strahlungsstrom nach der Formel

$$\mathfrak{S}_\nu = 4\pi \int_0^{2\pi} \mathfrak{K}_\nu \sin\vartheta\cos\vartheta\,d\vartheta$$

mit gleicher Näherung. Die Ausführung der Rechnung liefert

$$(64)\quad \mathfrak{S}_\nu = 2\pi(\mathfrak{K}_{\nu 1}-\mathfrak{K}_{\nu 2})\frac{c_1^2}{\varrho^2}\left\{1-\alpha_\nu d\left(1-\frac{4}{3}\sqrt{2\varepsilon}\right)\right\}\,,$$

$$\text{wobei } \varepsilon = \frac{d}{c_1}\,.$$

Es zeigt sich, daß diese Formeln, wie dies sein muß, für unendlich großen Krümmungsradius in die für den ebenen Fall von Jaffé berechnete übergeht, und daß weiter $\mathfrak{S}_\nu \varrho^2$ unabhängig vom Ort ist. Da auch in diesem Grenzfall schwacher Absorption die durch die Krümmung verursachte Korrektion von der Größenordnung $\varepsilon^{3/2}$ ist, so folgt:

Der Fehler, der bei Vernachlässigung der Krümmung bei *beliebiger* Absorption begangen wird, ist von der Größenordnung $\varepsilon^{3/2}$, oder:

Ist d so klein gegen ϱ, daß bereits $(d/\varrho)^{3/2}$ sehr klein ist, so kann die Krümmung vernachlässigt und mit den Jaffé'schen Formeln für den ebenen Fall gerechnet werden.

III. Physikalischer Teil

1. Das Prinzip des Strahlungsgleichgewichtes in Anwendung auf die Sonnenatmosphäre

K. Schwarzschild[1]) hat als erster die Sonnenatmosphäre aufgebaut unter der Annahme, daß Energietransport innerhalb der Atmosphäre lediglich durch Strahlung erfolgt. Seine Theorie ist dann von A. S. Eddington[2]) erweitert und insbesondere auf den Energietransport im Innern der Fixsterne angewendet worden. G. Jaffé schließlich hat an Hand der Eddingtonschen und Hilbertschen[3]) Arbeiten eine sehr allgemeingültige Theorie des Strahlungsgleichgewichtes aufgestellt, die infolge ihrer Allgemeinheit leicht auf spezielle Fälle angewendet werden kann. Im folgenden soll diese Theorie zunächst im Anschluß an Schwarzschild auf die Sonnenatmosphäre und dann weiterhin auf die äußeren Schichten der Eddingtonschen Riesensterne angewendet werden.

a) Die Temperaturverteilung in der Sonnenatmosphäre

Bezeichne h die Lage eines Punktes in der Sonnenatmosphäre, α den Absorptionskoeffizienten für die Gesamtstrahlung, ϱ die Dichte, p den Druck. Wir rechnen die positive h-Richtung von einem beliebigen Anfangspunkt aus nach innen. Weiter wollen wir uns auf die Gesamtstrahlung beschränken.

Von einer Berücksichtigung der Krümmung der Sonnenatmosphäre kann abgesehen werden; denn eine Schätzung zeigt, daß die maßgebende Größe $(d/\varrho)^{1/2}$ hinreichend klein ausfällt. Rechnet man nämlich mit Emden (Gaskugeln, S. 8) die Sonnenatmosphäre bis zu einer Schicht von 7430°, so würde dem eine homogene Atmosphäre von 8 km Höhe bei Luft und 230 km Höhe bei dissoziiertem Wasserstoff entsprechen, d. h. man käme zu dem Wert $\sqrt{\frac{d}{\varrho}} = 3{,}4 \cdot 10^{-3}$ bei Luft und $\sqrt{\frac{d}{\varrho}} = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$ bei Wasserstoff.

Rechnet man die Atmosphäre bis zu Schichten höherer Temperatur, so steigt zwar die Höhe der zugehörigen homogenen Atmosphäre proportional T, gleichzeitig nimmt aber die

1) K. Schwarzschild, a. a. O., S. 41ff
2) A. S. Eddington, a. a. O., S. 351.
3) D. Hilbert, Phys. Ztschr. 13. S. 1056. 1912.

optische Masse stark zu (annähernd proportional T^4, s. in folgendem Formel [69] und Tab. 1), so daß man sehr bald zu dem Grenzfall starker Absorption übergehen kann, für den nach der Bemerkung auf S. 11 die Abweichungen nur noch von der Ordnung d/ϱ sind.

Wir bedienen uns der von Jaffé angegebenen Näherungsmethode, indem wir von den Differentialgleichungen für die ersten zwei Koeffizienten der Kugelfunktionenreihe

$$\frac{1}{3}\frac{dA_1}{dx} = 0 \ ,$$
$$\frac{dA_0}{dx} = -\alpha A_1$$

ausgehen, wobei zu beachten ist, daß diese Gleichungen zunächst nur für konstanten Wert des Absorptionskoeffizienten α gültig sind. Um diese Einschränkung zu beseitigen, führen wir die „optische Masse" m ein durch die Beziehung

$$\alpha\, dx = -\, dm \ ; \tag{65}$$

aus (65) folgt dann durch Integration

$$\int_0^x \alpha\, dx = -\, m + c \ .$$

Wir wollen nun über die Konstante c so verfügen, daß für $x = 0$ $m = m_\lambda$ ist, wobei m_λ die optische Masse der ganzen Atmosphäre bedeutet; die x = Koordinate wird also positiv nach außen gerechnet. Dann folgt:

$$\int_0^x \alpha\, dx = m_\lambda - m \ .$$

Aus den beiden Differentialgleichungen folgt nun durch Integration

$$A_1 = C_1 \quad \text{und} \quad A_0 = C_1 m + C_2 \ .$$

Trägt man diese Werte für A_0 und A_1 unter Vernachlässigung von A_2, A_3, ... in das Gleichungssystem (vgl. Gl. [35])

$$K_1 = \left[\frac{A_0}{2} + \frac{A_1}{4} - \frac{A_2}{16}\right] + \left[\frac{3A_0}{4} + \frac{A_1}{2} + \frac{3A_2}{16}\right]\cos\vartheta + \dots$$
$$K_2 = \left[\frac{A_0}{2} - \frac{A_1}{4} + \frac{A_2}{16}\right] + \left[-\frac{3A_0}{4} + \frac{A_1}{2} - \frac{3A_2}{16}\right]\cos\vartheta + \dots$$

ein und führt die von Jaffé (J. 622) angegebene kurze Rechnung durch, so findet man für A_0 und A_1

$$(66)\qquad \begin{cases} A_0 = \frac{1}{2}\,\frac{K_1 - K_2}{1 + {}^3/_4 m_h}\,(1 + {}^3/_2 m) + K_2 \\ A_1 = \frac{3}{4}\,\frac{K_1 - K_2}{1 + {}^3/_4 m_h}\,. \end{cases}$$

Da die Einstrahlung in die Sonnenatmosphäre an der äußeren Grenze der Atmosphäre gleich Null ist, so ist $K_2 = 0$ zu setzen. Unter dieser Voraussetzung folgt aus (66)

$$(67)\qquad \begin{cases} S_x = \frac{8\pi A_1}{3} = \frac{2\pi K_1}{1 + {}^3/_4 m_h} \\ \varepsilon = \alpha A_0 = \frac{1}{2}\,\frac{\alpha K_1}{1 + {}^3/_4 m_h}\,(1 + {}^3/_2 m)\,, \end{cases}$$

wobei m die über dem „Aufpunkt" lagernde optische Masse ist. Somit ist die Intensität der schwarz vorausgesetzten Einstrahlung der äußeren Teile der Photosphäre in die Atmosphäre gegeben durch

$$K_1 = \frac{S_x}{2\pi}\,(1 + {}^3/_4 m_h)\,.$$

Aus dieser Gleichung sowie der zweiten Gleichung (67) folgt:

$$(68)\qquad \varepsilon = \frac{\alpha S_x}{4\pi}\,(1 + {}^3/_2 m)\,.$$

Durch diese Beziehung kann die Emission im Innern der Sonnenatmosphäre berechnet werden, da S_x mit dem beobachtbaren Energiestrom (Solarkonstante) übereinstimmt.[1])

Die Formel (68) unterscheidet sich von der entsprechenden Schwarzschildschen nur durch den Faktor ${}^3/_2$ bei m.

Um jetzt weitergehend die Temperaturverteilung längs der Vertikalen in der Sonnenatmosphäre kennen zu lernen, machen wir die Annahme, daß das Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz auch für anisotrope Strahlung Gültigkeit behält. Wir setzen demgemäß (J., Formeln [12] u. [29])[2]):

---

1) Der tatsächlich beobachtete Wert, der durch Mittelung von $\mathfrak{K}_\nu$ über die Sonnenscheibe entsteht, ist dem Strahlungsstrom gleich:

$$2\pi \int_0^R \mathfrak{K}_\nu\, r\, dr = 2\pi \int_0^{\pi/2} \mathfrak{K}_\nu \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\,.$$

2) In den Formeln (12), (38), (41), (94) und (98) der Jafféschen Abhandlung muß es n^3 statt n^2 heißen. Vgl. Phys. Ber. 4. S. 1195. 1923.

$$\varepsilon = \frac{\alpha q n^3 a T^4}{8\pi} \quad \text{und} \quad S_e = \frac{\alpha q n^3 T_e^4}{4} ,$$

wobei
q = Lichtgeschwindigkeit,
n = Brechungskoeffizient des Mediums,
$a = 7{,}28 \cdot 10^{-15}$ erg cm^{-3} grad^{-4}

Hier bedeutet T die variable Temperatur im Innern der Atmosphäre und T_e die effektive Temperatur. — Durch Substitution dieser Werte in (68) finden wir

$$T^4 = \frac{T_e^4}{2}[1 + {}^3/_2\, m] . \tag{69}$$

Setzt man mit Schwarzschild die an der äußeren Grenze der Atmosphäre ($m = 0$) herrschende Temperatur $\tau = \frac{T_e}{\sqrt[4]{2}}$, so folgt

$$T^4 = \tau^4[1 + {}^3/_2\, m] . \tag{70}$$

Für die optische Masse m ergibt sich nach Schwarzschild unter der Annahme, daß der Absorptionskoeffizient für die Gesamtstrahlung der Dichte proportional ist:

$$\alpha = \varrho k, \quad k = \text{constans}$$

und der weiteren Annahme der Konstanz der Beschleunigung g:

$$m = \int \alpha\, dh = \int k \varrho\, dh = \frac{k}{g} \cdot p, \quad \text{da} \quad dh = \frac{dp}{\varrho g} .$$

Verbindet man die beiden letzten Gleichungen mit der Gleichung für ideale Gase

$$\varrho T = \frac{p\mu}{R} \quad (\mu \text{ Molekulargewicht}, \ R = \text{Gaskonstante} = 0{,}106),$$

so folgt durch Elimination von ϱ:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu}{R} \frac{g}{T} dh$$

oder

$$\frac{\mu}{R} gh = \int \frac{dp}{p} T . \tag{71}$$

Schreibt man (70) in der Form

$$T^4 = \tau^4 \left[1 + \frac{3}{2} \frac{kp}{g}\right]$$

so folgt für p der Wert

$$p = \frac{2}{3} \frac{g}{k} \frac{T^4 - \tau^4}{\tau^4}$$

und hieraus durch Differentiation

$$dp = \frac{2}{3}\frac{g}{k}\frac{4T^3}{\tau^4}dT\,.$$

Durch Einsetzen dieser Werte für p und dp in (71) folgt:

$$(72)\quad \begin{cases} \frac{\mu}{R}g\,h = \int \frac{4T^4\,dT}{T^4-\tau^4} \\ \qquad = \tau\left[4\frac{T}{\tau} + \ln\frac{\frac{T}{\tau}-1}{\frac{T}{\tau}+1} - 2\,\text{arc tang}\,\frac{T}{\tau}\right] + \text{constans} \end{cases}$$

in Übereinstimmung mit Schwarzschild.

Für die optische Masse folgt:

$$m = \frac{k}{g}\cdot p = \frac{2}{3}\left[\left(\frac{T}{\tau}\right)^4 - 1\right]$$

und für die Dichte findet man

$$\varrho = \frac{\mu}{R}\frac{p}{T} = \frac{2}{3}\frac{\mu}{R}\frac{g}{k}\frac{T^4-\tau^4}{T\tau^4}\,.$$

Die Schwerebeschleunigung g auf der Sonnenoberfläche ist 27,7 mal größer als auf der Erde. Es ergibt sich demnach bei Berücksichtigung der Anisotropie (in erster Näherung) die gleiche Temperaturverteilung mit der Tiefe wie bei Schwarzschild, während für die optische Masse und die Dichte nur $^2/_3$ der Schwarzschildschen Werte anzusetzen sind.

Läßt man die Sonnenatmosphäre aus Luft bestehen, so ergeben sich damit folgende Werte:

Tabelle 1

Tiefe h	Temp. abs.	m	Dichte
$-\infty$	5050°	0,00	0,00
−36,9 km	5060	0,0005	0,01
−19,1	5300	0,143	0,34
0.0	7570	2,71	4,53
12,0	10100	10,00	12,5
55,7	20200	170,0	106,3

Die Tiefe h ist dabei von einer Stelle an gerechnet, an welcher die Temperatur das 1,5-fache der Temperatur an der äußeren Grenze beträgt.

b) Die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe

Aus den in den Gleichungen (66) berechneten Werten für A_0 und A_1 folgt nunmehr auch die Größe der Strahlungsintensität K:

$$K = A_0 + A_1 \cos\vartheta = \frac{1}{2}\,\frac{K_1 - K_2}{1 + {}^3/_4 m_h}\,(1 + {}^3/_2 m) + K_2 + \frac{3}{4}\,\frac{K_1 - K_2}{1 + {}^3/_4 m_h}\cos\vartheta\,.$$

Setzt man wieder die äußere Einstrahlung $K_2 = 0$, so folgt:

$$K = \frac{1}{2}\,\frac{K_1}{1 + {}^3/_4 m_h}\left[1 + \frac{3}{2}(m + \cos\vartheta)\right]. \tag{73}$$

Unter Berücksichtigung der ersten Gleichung (67) folgt somit für die Strahlungsintensität in Abhängigkeit von Strahlungsstrom, von der optischen Masse und von dem Winkel ϑ gegen die Vertikale

$$K = \frac{S_z}{4\pi}\left[1 + \frac{3}{2}(m + \cos\vartheta)\right]. \tag{74}$$

Ist nun r der scheinbare Abstand des beobachteten Punktes P der Sonnenscheibe vom Zentrum der Scheibe und ϱ der Sonnenradius, so hat die Strahlung die Sonnenatmosphäre unter einem Winkel ϑ gegen die Vertikale durchlaufen, der durch die Gleichung

$$\sin\vartheta = \frac{r}{\varrho}$$

bestimmt ist.

Setzt man ferner die Helligkeit im Zentrum der Sonnenscheibe ($\vartheta = 0$) gleich eins, so ist

$$1 = \frac{S_z}{4\pi}\left[1 + \frac{3}{2}(m + 1)\right]$$

und mithin

$$K = \frac{1 + {}^3/_2(m + \cos\vartheta)}{1 + {}^3/_2(m + 1)}. \tag{75}$$

Diese Formel gibt die Größe der Strahlungsintensität in Funktion der optischen Masse m und des Winkels ϑ gegen die Vertikale. Man erkennt, daß die Strahlung mit wachsender optischer Masse m sich mehr und mehr der Isotropie nähert, d. h., je tiefer man in die Sonnenatmosphäre eindringt, desto mehr tritt die Anisotropie der Strahlung zurück, um schließlich an der Photosphäre (für sehr großes m) in nahezu isotrope Strahlung überzugehen (im Sinne von Jaffé, S. 601).

Da wir die Sonnenstrahlung an der Außengrenze der Atmosphäre beobachten, so brauchen wir nur in der für die

Strahlungsintensität K erhaltenen Formel $m = 0$ zu setzen und erhalten so

$$K = \frac{2 + 3\cos\vartheta}{5}, \tag{76}$$

während Schwarzschild auf anderem Wege zu der Formel

$$K = \frac{1 + 2\cos\vartheta}{3}$$

gelangt.

Es sei hier erwähnt, daß Emden[1]) unter der Annahme einer nach einem ganz bestimmten Gesetz diffusen Strahlung — der Absorptionskoeffizient für diffuse Strahlung soll das 1,5-fache des Absorptionskoeffizienten für parallele Strahlung sein — zu der gleichen Beziehung zwischen der Strahlungsintensität und dem Winkel ϑ gelangt, wie sie eben abgeleitet wurde. Der Vorteil der hier gegebenen Ableitung beruht darauf, daß ohne irgendeine spezielle Annahme nur aus den allgemeinen Gleichungen des anisotropen Strahlungsfeldes heraus die Ableitungen von (76) gegeben werden konnte, und daß ferner durch weitere Berechnung der folgenden Koeffizienten $A_2, A_3 \ldots$ der Kugelfunktionenreihe eine der Formel (76) analoge mit jedem nur gewünschten Genauigkeitsgrad berechnet werden kann.

In der folgenden Tabelle sind die sich aus der gegenwärtigen Theorie ergebenden Werte der Strahlungsintensität zusammengestellt neben den Messungsergebnissen, sowie den Ergebnissen der Schwarzschildschen Rechnung. (Die Zahlen der dritten Kolonne finden sich auch schon bei Emden.)

Tabelle 2

r/ϱ	K Messung	K Schwarzschild	K dieser Theorie
0,0	1,00	1,00	1,00
0,2	0,99	0,99	0,99
0,4	0,97	0,95	0,95
0,6	0,92	0,87	0,88
0,7	0,87	0,81	0,83
0,8	0,81	0,73	0,76
0,9	0,70	0,63	0,66
0,96	0,59	0,52	0,57
0,98	0,49	0,47	0,52
1,00	0,40	0,33	0,40

1) R. Emden, Festschrift für H. v. Seeliger, Berlin 1924, S. 347 ff.

2. Einführung von Grenzbedingungen für die Sterne der Eddingtonschen Theorie

Im folgenden wird der Aufbau eines Riesensternes von $M = 1{,}5$ Sonnenmassen, vom Radius $R = 7 \cdot 10^6$ km, von der Oberflächentemperatur $T_e = 6500°$ und vom Molekulargewicht $\mu = 2{,}8$ gegeben, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die optische Masse der äußeren Schichten der Sterne nicht groß genug ist, um die nur für große optische Masse geltenden Eddingtonschen Formeln hier anwenden zu können. A. S. Eddington[1]) schreibt: „Wenn wir uns der Photosphäre nähern, d. h. wenn wir ein Niveau erreichen, in dem ein beträchtlicher Teil der ausgestrahlten Energie ohne dazwischenliegende Absorption und Reemission in den Raum entweicht, ist die Gleichung" — nämlich die Eddingtonsche Grundgleichung des Strahlungsgleichgewichtes (vgl. Gleichung (77a)) — „nicht länger eine brauchbare Annäherung. Unsere Gleichungen werden uns daher vom Mittelpunkt des Sternes bis zu einem Niveau von einigen hundert Kilometern unter der Oberfläche führen, werden aber die genaue Kenntnis des Zustandes unermittelt lassen, in dem der Stern nach außen begrenzt ist." Damit war der Gang der Rechnung klar vorgeschrieben: Die nur für große Werte der optischen Masse, d. h. in solcher Entfernung von der Oberfläche, in welcher die Strahlung nahezu isotrop ist, gültigen Eddingtonschen Formeln werden durch die von Jaffé angegebenen ersetzt, die näherungsweise für beliebige Größe der optischen Masse gelten, und die mit wachsender Größe der optischen Masse asymptotisch in die Eddingtonschen Formeln übergehen.

Wir werden im folgenden eine äußere Schicht von der optischen Masse 10,9 in einer von Eddington abweichenden Weise behandeln, deren innere Grenzschicht einer Temperatur von 11000° entspricht (vgl. Tab. 3). Die Höhe der homogenen Atmosphäre über dem Punkte von der Temperatur 11000° beträgt 9730 km, daher ist $\frac{d}{\varrho} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$; diese Zahl ist für die von der Krümmung herrührenden Abweichungen maßgebend, da die Schicht von der optischen Masse 10,9 schon

1) A. S. Eddington, a. a. O., S. 352.

näherungsweise als Schicht starker Absorption angesehen werden kann, und die äußere Einstrahlung Null ist (vgl. S. 11).

In dem vorstehenden Abschnitt über die Temperaturverteilung in der Sonnenatmosphäre wurde die Beziehung abgeleitet (Gl. (70), S. 22):

$$T^4 = \tau^4 \left[1 + \frac{3}{2} m\right].$$

Man erkennt ohne weiteres, daß diese Formel für große Werte von m in die Grundgleichung Eddingtons übergeht. Ist nämlich m so groß, daß 1 gegen $^3/_2\, m$ vernachlässigt werden kann, so folgt aus (70) durch Differentiation unter Beachtung der Definitionsgleichungen für m (vgl. S. 20) und τ (vgl. S. 22):

$$\frac{d\,T^4}{dx} = -\frac{3 k \varrho S_x}{a q n^3}. \tag{77}$$

Da der Strahlungsstrom bei Eddington $^4/_3 \pi B$ ist[1]), so folgt aus (77) durch Einsetzen von $^4/_3 \pi B$ an Stelle von S_x sofort die Grundgleichung der Eddingtonschen Theorie:

$$\frac{d\,T^4}{dx} = -\frac{4\pi k \varrho B}{a q n^3}, \tag{77a}$$

wobei $\alpha = k\varrho$ gesetzt wurde.

Aus (70) folgt die optische Masse in Funktion der Temperatur:

$$m = \frac{2}{3}\left[\left(\frac{T}{\tau}\right)^4 - 1\right]. \tag{78}$$

Der Strahlungsdruck in einem beliebigen Punkte im Innern des Sternes ist

$$p_s = \frac{a}{3} T^4. \tag{79}$$

Ferner ist

$$dP = -g\varrho\, dx \text{ (hydrodynamische Grundgleichung),}$$

wobei P der Gesamtdruck ist

$$P = p + p_s \tag{80}$$

und

$$m = -\int k \varrho\, dx.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt, wenn man Schichten von so geringer Ausdehnung im Verhältnis zum Radius des Riesensternes betrachtet, daß g als konstant angesehen werden kann:

$$m = \frac{kP}{g}. \tag{81}$$

---

1) A. S. Eddington, a. a. O., S. 358, Gl. (16).

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (78) bis (81) erhält man:

$$p = \frac{2T^4}{3k\tau^4}\left(g - \frac{ak\tau^4}{2}\right) - \frac{2g}{3k}\,. \tag{82}$$

Ferner ergibt das Gasgesetz in Verbindung mit (82):

$$\varrho = \frac{\mu}{R}\cdot\frac{p}{T} = \frac{\mu}{R}\left\{\frac{2T^3}{3k\tau^4}\left[g - \frac{ak\tau^4}{2}\right] - \frac{2g}{3kT}\right\}. \tag{83}$$

Wir haben so Beziehungen gewonnen, die es uns gestatten, für irgendeine vorgegebene Temperatur im Innern eines Sternes den zugehörigen Gasdruck, Strahlungsdruck, die optische Masse, die über dem Punkt lagert, sowie (bei gegebenem Molekulargewicht) die Dichte zu berechnen. Wir brauchen noch eine Beziehung zwischen Temperatur und Tiefe; es ist

$$dh = \frac{dP}{\varrho g} = \frac{dP}{\varrho}\cdot\frac{R}{\mu}\cdot\frac{T}{p}$$

oder

$$\frac{\mu}{R} g\,dh = \frac{T\,dP}{p}\,. \tag{84}$$

Andererseits ergibt sich daraus (81) und (78) durch Differentiation:

$$dP = \frac{8g}{3k\tau^4}T^3\,dT\,. \tag{85}$$

Eingesetzt in (84) kommt:

$$\frac{\mu}{R} g\,dh = \frac{8g}{3k\tau^4}\frac{dT}{p}T^4$$

oder, nach Einsetzung des Wertes (82) für p:

$$\frac{\mu}{R}\,dh = \frac{4T^4\,dT}{T^4\left(g - \frac{a}{2}k\tau^4\right) - g\tau^4}\,.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mu}{R}h = \frac{\tau}{g'}\Bigg\{&4\frac{T}{\tau} + \sqrt[4]{\frac{g}{g'}}\ln\frac{T - \tau\sqrt[4]{\frac{g}{g'}}}{T + \tau\sqrt[4]{\frac{g}{g'}}}\\ &- 2\sqrt[4]{\frac{g}{g'}}\operatorname{arc\,tang}\frac{T}{\tau}\sqrt[4]{\frac{g'}{g}}\Bigg\} + \text{constans},\end{aligned}\right\} \tag{86}$$

wobei

$$g' = g - \frac{a}{2}k\tau^4\,.$$

Die Tiefe h wurde von dem Punkte aus gezählt, in welchem die effektive Temperatur $T_e = 6500^0$ herrscht und dementsprechend aus (86) für $h = 0$ und $T = 6500$ die Konstante ermittelt. Dann ist τ — die Temperatur in unendlicher Ent-

fernung — gleich $\frac{T}{\sqrt[4]{2}} = 5465^0$. Als unabhängige Variable wurde die Temperatur betrachtet und zu jedem T-Wert die zugehörigen Werte von ϱ p, p_s, P und m ermittelt nach den Formeln (83), (82), (79) und (80). Da die Formeln unter der Voraussetzung g = constans abgeleitet wurden, macht sich eine schichtweise Berechnung der gesuchten Daten mit jedesmaliger Neuberechnung von $g = G \cdot \frac{M}{R^2}$ notwendig; dabei kann infolge der sehr kleinen Dichte der äußeren Schichten M als konstant vorausgesetzt werden. Ist dann die optische Masse > 1 geworden, so kann zu den Formeln der Eddingtonschen Theorie übergegangen werden; dieser Übergang ist in der folgenden Tab. 3 in 23000 km Tiefe bei einer optischen Masse von 10,3 erfolgt. Zur Erläuterung der letzten Zeile sei bemerkt, daß die daselbst berechneten Werte ohne Benutzung von Zwischenschichten errechnet wurden, um zu zeigen, welchen Einfluß die Berücksichtigung der Veränderlichkeit von g auf die Zustandsgrößen hat.

Ferner wurde eine Spalte für das Verhältnis des Strahlungsdruckes zum Gesamtdruck angebracht; mit Eddington wurde dieses Verhältnis mit $1 - \beta$ bezeichnet. Man erkennt, daß sich dieses Verhältnis um so weniger ändert, je weiter man nach innen geht, und daß es sich dem konstanten Eddingtonschen Werte 0,174 mehr und mehr nähert.

Tabelle 3

Tiefe (km)	Temp. Grad	Hydr. Druck (Dyn. cm^{-2})	Str. Druck (Dyn. cm^{-2})	P (Dyn. cm^{-2})	m	10^{-10} ϱ g cm^{-3}	g (cm sec^{-2})	$1-\beta$
0	6500	6,97	4,55	11,52	0,667	0,36	397,32	0,395
497	6550	7,55	4,68	12,23	0,708	0,38	397,36	0,393
952	6600	8,14	4,83	12,97	0,751	0,41	397,43	0,383
2630	6800	10,7	5,45	16,1	0,931	0,52	397,62	0,372
4110	7000	13,4	6,12	19,5	1,13	0,64	397,82	0,307
7270	7500	21,3	8,06	29,4	1,70	0,95	398,16	0,274
10100	8000	31,0	10,4	41,4	2,39	1,26	398,52	0,252
14800	9000	56,8	16,7	73,5	4,23	2,10	399,04	0,227
19300	10000	92,7	25,5	118,2	6,80	3,09	399,52	0,216
23200	11000	141,3	37,3	178,6	10,27	4,71	399,97	0,209
(23700)	11000	149,4	37,3	186,7	10,94	4,98	400,02	0,200

In der folgenden Tab. sind Dichte und Temperatur für diesen Riesenstern als Funktion des Radius eingetragen und zum Vergleich die Eddingtonschen Werte danebengestellt. Die Dichte und Temperatur im Zentrum wurden im Anschluß an Eddington nach den Emdenschen Formeln (Gaskugeln, S. 80, Tab. 7)

$$T_c = 0{,}8553\,\frac{\mu\beta}{R}\,\frac{GM}{R}$$

$$\varrho_c = 12{,}98\cdot\frac{M}{R^3}$$

ermittelt und dann vom Zentrum aus an Hand der Emdenschen Tafeln schrittweise nach außen gegangen.

Tabelle 4

R in km	Dichte (g cm^{-3})	Dichte (Edd.) (g cm^{-3})	T Grad	T (Edd.) Grad	M_R/M
0	0,1114	0,1085	6560000	6590000	0
1014000	0,070	0,0678	5610000	5640000	0,125
2030000	0,022	0,0215	3820000	3840000	0,5183
3040000	0,0052	0,0050	2360000	2370000	0,8211
4060000	0,00102	0,0010	1370000	1380000	0,9522
5080000	0,000153	0,00015	728000	730000	0,9924
6090000	$9{,}56\cdot10^{-6}$	$9{,}3\cdot10^{-6}$	289000	290000	0,9995
6900000	$1{,}16\cdot10^{-7}$	—	30900	—	0,9998
$7\cdot10^6$—23200	$4{,}71\cdot10^{-10}$	—	11000	—	
$7\cdot10^6$—19300	$3{,}09\cdot10^{-10}$	—	10000	—	
$7\cdot10^6$—14800	$2{,}10\cdot10^{-10}$	—	9000	—	1,000
$7\cdot10^6$—10100	$1{,}26\cdot10^{-10}$	—	8000	—	
$7\cdot10^6$— 4110	$6{,}38\cdot10^{-11}$	—	7000	—	
$7\cdot10^6$	$3{,}58\cdot10^{-11}$	—	6500	—	

IV. Zusammenfassung

1. Es werden die Differentialgleichungen des Strahlungsgleichgewichtes bei kugelsymmetrischer Anordnung aufgestellt und für starke Absorption integriert (Berücksichtigung von vier Gliedern der Reihe). Für den besonderen Fall, daß das Strahlungsfeld von zwei schwarzen Kugelschalen von geringer Krümmung (Radius ϱ) und geringem Abstand d begrenzt ist, wird die Bestimmung der Konstanten durchgeführt und gezeigt, daß sich die Lösung von der des ebenen Falles nur um Glieder von der Ordnung $\sqrt{\frac{d}{\varrho}}$ unterscheidet.

2. Für den Fall schwacher Absorption wird die Berechnung des Emissionskoeffizienten und der Strahlungsintensität bis zu den Gliedern erster Ordnung im Absorptionskoeffizienten durchgeführt und gezeigt, daß auch in diesem Fall die Lösung sich von der des entsprechenden ebenen Problemes nur um Glieder der Ordnung $\sqrt{\frac{d}{\varrho}}$ unterscheidet. Zur Berechnung des Strahlungsstromes wird ein Näherungsverfahren angegeben.

3. Das Prinzip des Strahlungsgleichgewichtes wird im Anschluß an die Schwarzschildsche Arbeit auf die Sonnenatmosphäre angewendet, wobei eine von Jaffé angegebene Formel, die angenähert für beliebige Größe der Absorption gilt, als Ausgangspunkt dient. Es ergibt sich eine Dichteverteilung in der Sonnenatmosphäre, die etwas verschieden von der Schwarzschildschen ist. Ebenso wird die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe erneut behandelt, wobei man zu Werten gelangt, die mit denen der Beobachtung besser übereinstimmen als die Schwarzschildschen.

4. Es wird der von Eddington berechnete Riesenstern von $M = 1{,}5$ Sonnenmassen, Radius $R = 7 \cdot 10^6$ km und Molekulargewicht $\mu = 2{,}8$ unter Berücksichtigung der Abweichungen von der Eddingtonschen Theorie in den äußeren Schichten aufgebaut; es ergibt sich eine etwas andere Temperatur-Dichteverteilung als bei Eddington.

Die vorliegende Arbeit wurde im Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. G. Jaffé, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, auch an dieser Stelle für das stets fördernde Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, am 10. Juni 1926.

(Eingegangen 16. Juni 1926)

2. *Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken; von Hans Schiller*

Einleitung

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich kurz über Versuche berichtet, die die Erscheinungen beim Stromdurchgang durch feste Dielektrika bei hohen Feldstärken betrafen. Die untersuchten Dielektrika, verschiedene Glas- und Glimmersorten, leiten bei niederen Spannungen und höherer Temperatur elektrolytisch. Sie wären daher im Sinne von A. Günther-Schulze[2]) als Pseudo-Dielektriken zu bezeichnen. Das elektrolytische Leitvermögen des Glases ist durch zahlreiche Arbeiten sichergestellt und genau untersucht. Über Glimmer liegt dagegen nur spärliches Untersuchungsmaterial vor[3]), eine Überprüfung durch Bestätigung des Faradayschen Gesetzes scheint auch wegen der außerordentlich geringen Leitfähigkeit sehr erschwert. Doch weist das Verhalten des Glimmers zu dem des Glases solche Ähnlichkeiten auf, daß man wohl mit ziemlicher Sicherheit auch bei Glimmer bei niederen Feldstärken und höherer Temperatur auf elektrolytische Leitfähigkeit schließen kann.

Die Vorgänge, die man bei Feldstärken von über 10000 Volt/cm bis in die Nähe der Durchbruchsfeldstärke, für Glas in der gewählten Anordnung $5—6 \cdot 10^5$ Volt/cm, für Glimmer bis $3 \cdot 10^6$ Volt/cm beobachtet, sind nun im wesentlichen folgende. Unmittelbar nach Anlegen der äußeren Spannung fließt bei den niedersten angewandten Feldstärken ein Strom, der beträchtlich gegen den stationären Endwert vergrößert erscheint. Dieser stellt sich nach 10—20 Minuten

1) Ztschr. f. techn. Phys. 6. S. 588. 1925.

2) Über die dielektrische Festigkeit, Verlag Kösel, S. 105. 1924.

3) W. H. Schultze, Das elektolytische Verhalten des Glimmers bei höherer Temperatur. Wied, Ann. 36. S. 655. 1889.

ein und bleibt dann bei unveränderter Spannung durch viele Stunden konstant. Bei höheren Spannungen ist der stationäre Zustand schon nach viel kürzerer Zeit erreicht. Rechnet man aus den so gemessenen Stromstärken und Spannungen nach dem Ohmschen Gesetz die spezifischen Widerstände aus, dann findet man eine erhebliche Abnahme des Widerstandes mit steigender Spannung. Für den Zusammenhang von Widerstand und Feldstärke wurde zuerst von H. H. Poole[1]) ein empirisches Gesetz aufgestellt, und zwar gilt in einem ziemlich weiten Bereiche die Beziehung: $\ln \varrho = \alpha - \beta X$, wobei ϱ den spezifischen Widerstand und X die Feldstärke bedeutet; α und β sind Konstanten.

Neben der Leitfähigkeitserhöhung findet noch die Ausbildung von hohen Gegenspannungen statt, die mit der äußeren Spannung ansteigen und den Betrag von etlichen Tausend Volt erreichen können. Bei Erniedrigung der Spannung kann daher ein Strom durch einige Zeit entgegen einer äußeren Spannung von einigen Tausend Volt fließen. Dies wären kurz zusammengefaßt die beobachteten Erscheinungen. Im einzelnen weichen die Verhältnisse oft recht erheblich ab.

Es liegt nun die Vermutung nahe, daß Leitfähigkeitszunahme und Gegenspannung nicht voneinander unabhängig, sondern eng miteinander verknüpft sind. Eine genaue Untersuchung der Verteilung der Gegenspannung im Glase ist zwar bis jetzt nicht durchgeführt worden, eine direkte Sondenmessung scheint auch bei der zur Erreichung hoher Feldstärken nötigen geringen Materialdicke von wenigen Zehntelmillimetern kaum möglich. Aus Versuchen aber, die vor allem Joffé[2]) an Kristallen angestellt hat, kann man schließen, daß die Gegenspannungen durch das Auftreten von Raumladungen in der Nähe der Elektroden bedingt sind. Dadurch wird die Feldstärke an den Elektroden stark vergrößert, im Innern des Dielektrikums dagegen erniedrigt. In meiner angeführten Arbeit habe ich nun die Vermutung ausgesprochen, daß auch die Leitfähigkeitszunahme bei hohen Feldstärken kein Volumenvorgang sei, sondern an den Elektroden durch das hohe

1) H. H. Poole, Phil. Mag. **32**. S. 112. 1916; **34**. S. 195. 1917; **42**. S. 488. 1921.

2) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**. S. 461. 1923.

Potentialgefälle hervorgerufen werde. Einige der Versuche, die inzwischen durchgeführt wurden, scheinen gleichfalls für diese Vermutung zu sprechen und es soll nach Besprechung der experimentellen Ergebnisse näher darauf eingegangen werden, wie man sich einen solchen Vorgang etwa vorstellen könnte, doch glaube ich nunmehr nicht, daß Elektrodenvorgänge allein maßgebend sind.

Was nun die Voraussetzung von Raumladungen im Dielektrikum betrifft, so könnte man entgegenhalten, daß die beobachteten Gegenspannungserscheinungen mit den „dielektrischen Rückstandserscheinungen" identisch sind. Es soll nun hingegen hier noch keineswegs behauptet werden, daß sämtliche Rückstandserscheinungen in den untersuchten Dielektriken auf Ionenleitung und Raumladungen an den Elektroden zurückgeführt werden können. Die *hier* beobachteten Erscheinungen aber lassen sich mit einer solchen Annahme gut in Übereinstimmung bringen und es scheint nicht nötig, noch spezielle dielektrische Anomalien heranzuziehen, über deren Natur man doch nur dunkle Vorstellungen haben könnte. Wir sehen daher bewußt von derartigen Anomalien ab und wollen nur noch bemerken, daß man vielleicht in den Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und dielektrischen Anomalien (Rückstand, Verlustwinkel usw.) etwas weiter kommen wird, wenn man berücksichtigt, daß die elektrolytische Leitfähigkeit proportional dem Produkte aus Ionenbeweglichkeit und Ionenzahl ist und daher das Verhältnis dieser Größen für Dielektriken gleicher Leitfähigkeit sehr verschieden sein kann; Materialen gleicher Leitfähigkeit können sich daher dielektrisch sehr verschieden verhalten.

Wir wollen nun zuerst näher auf die Beschreibung der beobachteten Erscheinungen eingehen und erst später wieder auf die verschiedenen Möglichkeiten zurückkommen, die zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse herangezogen werden können.

Experimenteller Teil

(Zu einem Teil in Gemeinschaft mit N. Albrecht)

Zur Untersuchung gelangten verschiedene Glassorten, und zwar gewöhnliche Mikroskopdeckgläser, deren Zusammensetzung nicht näher bekannt ist, ferner die optischen Gläser 16888

und 18859 des Glaswerkes Schott & Genossen in Jena[1]), deren Zusammensetzung folgende ist.:

Tabelle 1

Glas	Über 10%	Unter 10%
16888	Si Na K	B Al (As)
18859	Si B Zn	Na Al (As)

Von diesen Gläsern leitet das borreiche Glas 18859 trotz seines geringeren Natriumgehaltes wesentlich besser als das natriumreiche Glas 16888.

Von Glimmersorten (Muskovit) wurden untersucht: reiner Kaliglimmer, den mir Hr. Prof. Thirring freundlich zur Verfügung stellte und gewöhnlicher Maschinenglimmer. Schließlich wurden noch einige Versuche mit vorzüglich isolierendem afrikanischem Glimmer ausgeführt, für dessen Überlassung ich der Rheinischen Glimmerwarenfabrik B. Löwenstein in Wesseling zu Dank verpflichtet bin. Endlich wurden noch einige orientierende Versuche mit Gipskristallen (Fundort Sizilien) gemacht.

Die verschiedenen Dielektrika wurden in Form von planparallelen Platten untersucht[2]), die mit kreisförmigen Elektroden belegt waren, von denen die eine mit einem Schutzring umgeben war. Als Elektrodenmaterial gelangte zur Verwendung: Stanniol, Silber und Kohle. Die Stanniolelektroden wurden entweder auf die sorgfältig gereinigten Platten unmittelbar angepreßt oder mit einer sehr verdünnten Lösung von Gummiarabikum angeklebt. Die Silberelektroden wurden auf chemischem Wege hergestellt. Die Herstellung der Kohlenelektroden geschah in der Weise, daß die gereinigten Platten zuerst mit Kerzenruß beschlagen wurden. Dann wurden sie mit einem dünnen Collodiumhäutchen überzogen und dieses durch gelinde Erwärmung verkohlt. Es gelang, so vollkommen

1) Hrn. Dr. Berger des Glaswerkes Schott danke ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Gläser.

2) Die Herstellung der planparallelen Glasplatten veranlaßte Hr. Dr. Bräutigam von den Wiener optischen Werken Reichert in entgegenkommendster Weise, wofür ihm auch hier der beste Dank ausgesprochen sei.

zusammenhängende Niederschläge herzustellen. Die Isolierung des Schutzringes von der einen Elektrode geschah durch einen mit einer feinen Nähnadel gezogenen Zwischenraum.

Der Versuchsapparat, in dem die Platten dem hochgespannten Gleichstrom ausgesetzt wurden, ist schematisch in Fig. 1 im Aufriß dargestellt. Das Prinzip des Apparates, der nur aus Hartgummi und Messing besteht, dürfte unmittelbar aus der Zeichnung ersichtlich sein.

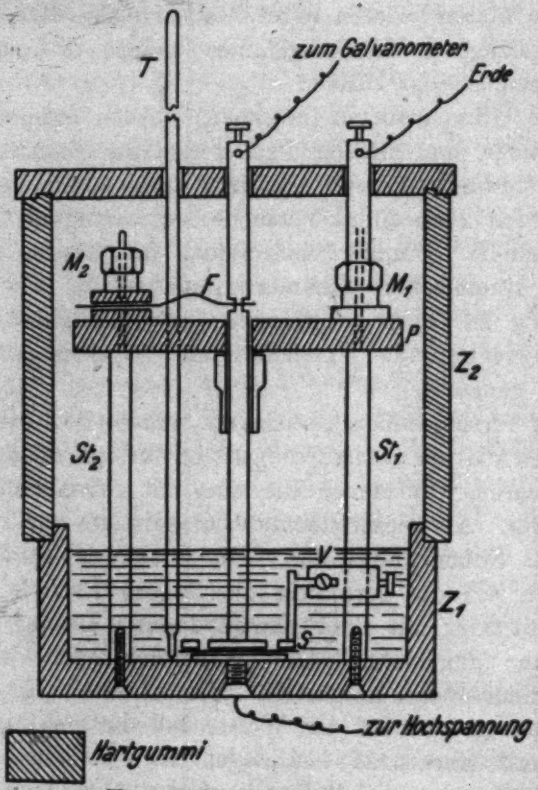


Fig. 1. Versuchsapparat

Ein zylindrischer Hartgummiblock Z_1 von 8 cm Durchmesser und 4 cm Höhe wurde zu einem Hohlzylinder von 0,5 cm Wandstärke und 1 cm Bodenstärke ausgedreht, darüber in der gezeichneten Weise ein Hartgummirohr Z_2 aufgesetzt, das durch einen Deckel verschlossen werden konnte. In den Boden des unteren Zylinders war in der Mitte ein kurzer

Messingstab von 0,5 cm Durchmesser eingepaßt und mit dem Hartgummi eben abgedreht. Dieser führte die Hochspannung der unteren Elektrode des daraufgelegten Untersuchungsobjektes zu. Die obere Ableitung geschah durch einen Rundmessingstab, der in einer Führung beweglich war und durch die Blattfeder F niedergepreßt wurde. Die Führung saß in einer Hartgummiplatte P, die auf den Messingstützen St_1 und St_2 ruhte und mit den Schraubenmuttern M_1 und M_2 festgehalten wurde. Die Mutter M_2 preßte gleichzeitig die Feder F nieder. Die zweite Stütze St_1 war geerdet und diente als Führung für die Erdungsvorrichtung des Schutzringes S, die aus einem kurzen Stück Vierkantmessing V, welches mit zylindrischer Führung an der Stütze St_2 vertikal verschiebbar angebracht war und aus einem rechtwinkelig abgebogenen Messingdraht bestand, der horizontal innerhalb von V verschoben werden konnte und durch eine Schraube fixiert wurde. Auf diese Weise konnten leicht Platten sehr verschiedener Größe untersucht werden.

Zur Erzielung höherer Temperaturen wurde der untere Teil des Apparates mit Paraffin oder Paraffinöl gefüllt und mittels einer kreisförmig gebogenen elektrischen Heizspirale (nicht gezeichnet) geheizt. Die Temperatur wurde mittels des Thermometers T gemessen, das sich in unmittelbarer Nähe des Untersuchungsobjektes befand und von der Heizspirale allseits mindestens 2 cm abstand. Da der Apparat nach allen Seiten wärmedicht abgeschlossen war, konnte mit geringer Energie (es wurde ein Klingeltransformator verwendet) leicht Temperaturen bis zu 90° erreicht und gut konstant erhalten werden.

Der Apparat war außen mit Stanniol überzogen, das geerdet war, wodurch Störungen durch Ionisationsströme in Luft ausgeschlossen wurden.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 2.

Der hochgespannte Gleichstrom wurde vier in Serie geschalteten Gleichstromhochspannungsdynamos von Siemens-Schuckert (in der Figur ist nur eine D gezeichnet) entnommen. Die Erregung der Feldmagnete erfolgte von einer Akkumulatorenbatterie. Die Dynamos lieferten bis 26000 Volt Spannung. Da aber die Mitte der Hochspannung geerdet war, konnten nur maximal 13000 Volt Verwendung finden. Um

mit der Spannung möglichst weit herunterzukommen, wurde bei den niederen Spannungen der remanente Magnetismus durch Ummagnetisieren der Feldmagnete vernichtet, so daß noch 50 Volt mit völliger Konstanz (durch ein Präzisionsvoltmeter gemessen) erhalten werden konnten. Dies allerdings nur dann, wenn Kollektor und Bürsten der Dynamos stets peinlich rein gehalten wurden. Die Spannungsmessung erfolgte durch ein Drehspulenvoltmeter mit entsprechend hohen Vorschaltwiderständen und verschiedenen Meßbereichen.

Der das Dielektrikum P passierende Strom wurde durch ein Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun G_2 (Spulenwiderstand etwa 2000 Ω) in objektiver Spiegelablesung ge-

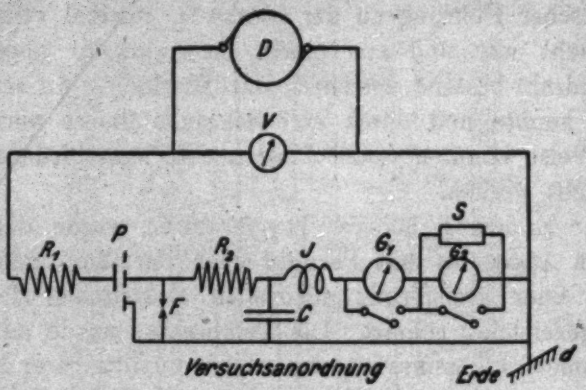


Fig. 2

messen. Die nur wenig mit der Zeit veränderliche Maximalempfindlichkeit betrug etwa $5 \cdot 10^{-11}$ Ampere pro Skalenteil und konnte durch variable Shunts S beliebig erniedrigt werden. G_1 ist ein Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-6}$ Ampere pro Teilstrich und diente zur Eichung des Hartmann & Braun Galvanometers. Da während der Messung sehr häufig das untersuchte Objekt durchschlagen wurde, mußten sowohl die Hochspannungsdynamos als auch die Galvanometer geschützt werden. Der erste Zweck wurde durch den Widerstand R_1 von 100000 Ω erfüllt. Der Schutz der Galvanometer erfolgt in einfacher Weise durch die Funkenstrecke F und den Widerstand R_2 (Silit) von $2 \cdot 10^6$ Ω. Im Falle eines Durchschlages sprach die Funkenstrecke bei etwa 400 Volt an und der Strom, der durch den Widerstand R_2 und das Galvano-

meter floß, betrug höchstens $2 \cdot 10^{-4}$ Ampere. Da die gemessenen Widerstände mindestens $10^{10}\ \Omega$ betrugen und der Übergangswiderstand von der Ableitungselektrode zum Schutzring stets $10^{8}\ \Omega$ überstieg, konnte R_2 bei Ausrechnung der Resultate ganz vernachlässigt werden. Die Kapazität C von 2 MF. und die Induktionsspule I (Sekundärwicklung eines kleinen Transformators) dienten dazu, um die letzten Spannungsschwankungen auszugleichen. Dies war bei den Versuchen mit Glimmer wegen der geringen Leitfähigkeit und großen Kapazität der untersuchten Platten unbedingt nötig. Sonst hätte, wie man sich leicht überlegen kann, schon eine Spannungsschwankung von nur 0,1 Proz. bei einer Kapazität von etlichen hundert Zentimetern ballistische Ausschläge des Galvanometers verursacht, die die geringen Leitungsströme ganz überdeckt hätten. Um ferner Störungen durch die bei hohen Spannungen eintretende Ionisation der Luft zu vermeiden, wurden alle Niederspannung führenden Apparate (Galvanometer, Shunts usw.) in geerdete Metallgehäuse eingebaut.

Experimentelle Ergebnisse

I. Versuche mit verschiedenen Gläsern

A. Gewöhnliche Mikroskopdeckgläser

Es wurden Mikroskopdeckgläser, Fläche $20 \times 20\ \text{mm}^2$ von einer Dicke von etwa 0,1 mm untersucht. Der spezifische Widerstand war relativ klein, etwa $10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$ bei Zimmertemperatur (18°) und niederen Feldstärken und es konnten daher bereits mit Spannungen von 50 Volt gut meßbare Stromstärken erzielt werden. Die Deckgläser wurden mit Stanniolelektroden belegt, die unmittelbar auf die gereinigten Gläser aufgepreßt wurden und genügend fest anhafteten.

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Feldstärke läßt sich gut durch die Poolesche Beziehung $\log \varrho = A - B \cdot X$ wiedergeben. Der spezifische Widerstand ist dabei im *folgenden stets in $10^{13}\ \Omega$ cm gemessen, die Feldstärke X* in 10^{6} Volt/cm. Ferner bedeutet log den *Briggschen Logarithmus.* Die Konstanten A und B wurden aus den Kurven graphisch bestimmt. Die folgenden Figg. 3 und 4 zeigen das Verhalten desselben Deckblattes zuerst bei steigender und dann

bei fallender Spannung. Bei steigender Spannung sind die Widerstandswerte bei den niedersten Spannungen systematisch

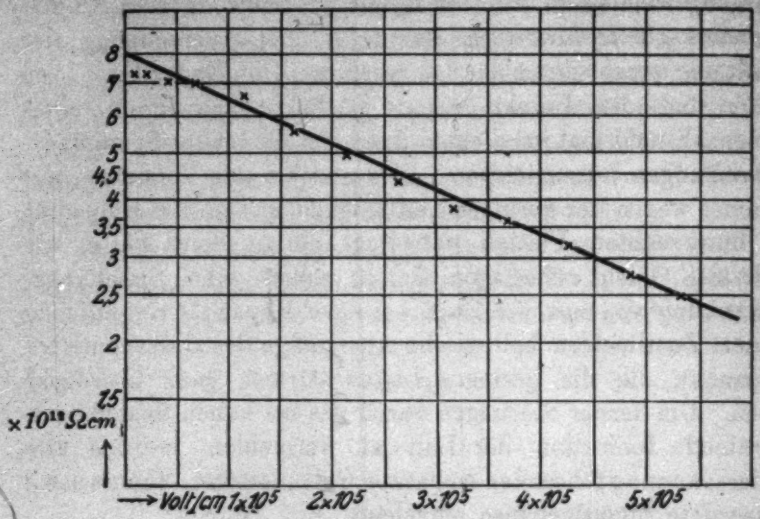


Fig. 3. Mikroskopdeckblatt bei steigender Spannung

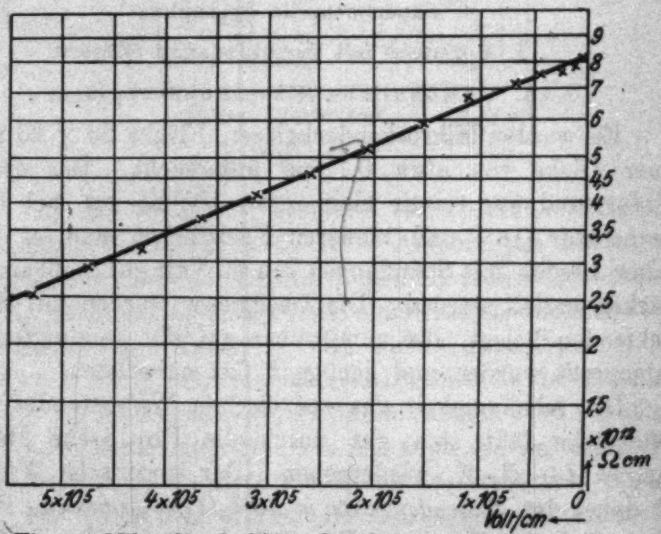


Fig. 4. Mikroskopdeckblatt bei fallender Spannung

etwas kleiner als es die logarithmische Beziehung verlangt. Bei fallender Spannung ist die Poolesche Beziehung bis zu

den tiefsten Feldstärken gut erfüllt. Die eingezeichneten Meßpunkte beziehen sich auf die Widerstandswerte, die bei den niedrigen Spannungen 10—20 Minuten, bei den höchsten Spannungen frühestens 5 Minuten nach Anlegen der betreffenden Spannungen abgelesen wurden. Man kann aus den Abweichungen bei steigender Spannung vielleicht den Schluß ziehen, daß die logarithmische Beziehung um so besser erfüllt ist, je mehr der Strom sich dem nach Ausbildung der Gegenspannung einstellenden stationären Endwert genähert hat und daß dieser trotz der langen Wartezeit bei den ersten Punkten der steigenden Spannung noch nicht erreicht war. Die folgende Tabelle gibt die Werte der Konstante A und B für drei verschiedene Deckgläser an. Es ist ersichtlich, daß dieselben gut übereinstimmen.[1])

Tabelle 2

Mikroskopdeckgläser

Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$

Nummer	Dicke mm	Temp. Grad	A	B	Bemerkung
1	0,113	17,5	0,96	0,95	steigende Spannung
2	0,094	18	0,975	0,972	fallende „
2	0,094	18	0,975	0,988	„ „
2	0,094	17	0,996	0,964	„ „
2	0,094	17,3	1,054	1,045	steigende „
2	0,094	17,3	1,004	0,963	fallende „
3	0,091	16,4	0,953	1,03	steigende „
3	0,091	16,8	0,895	0,99	fallende „
3	0,091	16,9	0,883	0,99	„ „

B. Versuche mit den Schottschen Gläsern 16888 und 18859

1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Plattendicke. Die Versuche mit diesen Gläsern wurden anfänglich vor allem in der Absicht angestellt, um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Glasdicke zu untersuchen. Von Günther-Schulze[2]) wurde nämlich die Vermutung ausgesprochen, daß die Leitfähigkeitszunahme im Glase bei hohen Feldstärken

1) Die Werte der Konstanten A in meiner zuerst zitierten Arbeit sind irrtümlich alle um 0,050 zu klein angesetzt.

2) A. Günther-Schulze, Physik. Ztschr. 24. S. 212. 1923.

durch Elektronenabspaltung infolge von Stoßionisation hervorgerufen werde. Günther-Schulze diskutiert in der angeführten Arbeit zwei Annahmen, daß entweder 1. die primären Elektronen nur an der Kathode entstehen oder 2. gleichmäßig im Volumen des Glases verteilt sind und leitet daraus für die scheinbare Leitfähigkeit die Beziehung ab:

$$1.\ \ln K = a + bX - \ln X \quad \text{bzw.}$$
$$2.\ \ln(K + 1/X^2) = a + bX - 2\ln X$$

wobei K die Leitfähigkeit und X die Feldstärke bedeutet. Beide Formeln gehen für hohe Feldstärken in die Poolesche Beziehung über. Zufolge der von Günther-Schulze bei der Ableitung zugrunde gelegten Annahme, daß die Zahl der von einem Elektron durch Stoß abgespaltenen Elektronen proportional dem zurückgelegten Wege sei, müßte für b die Beziehung gelten: $b = cL$, wobei L die Plattendicke und c die pro cm Weg abgespaltene Elektronenzahl bedeuten. Bei gleicher Feldstärke müßte daher bei verschieden dicken Platten die Leitfähigkeit eine Exponentialfunktion der Plattendicke sein.

Trotz seines großen Natriumgehaltes ist die Leitfähigkeit des Glases 16888 sehr gering, wesentlich kleiner, als die der untersuchten Mikroskopdeckgläser. Die Stromspannungsmessungen wurden daher bei erhöhter Temperatur und zwar bei 75° C durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde der Versuchsapparat mit geschmolzenem Paraffin oder weißem filtriertem Paraffinöl gefüllt und durch eine hineingelegte elektrische Heizspirale erwärmt.

Wie eine Überschlagsrechnung lehrt, kann die Eigenleitfähigkeit des Paraffinöls nicht wesentlich stören, was auch durch Blindversuche wiederholt bestätigt wurde. Wegen der allseitigen guten Wärmeisolation konnte die Temperatur leicht auf 0,2° konstant gehalten werden.

Zur Untersuchung gelangten planparallele Platten verschiedener Dicke und zwar von ca. 0,2 bzw. 0,3 und 0,6 mm. Stärke und 20 × 20 qmm Fläche. Die Dicke wurde mit einem Sphärometer an fünf verschiedenen Stellen gemessen und daraus das Mittel genommen. Als Elektroden kamen Stanniol, das ohne Klebemittel glatt aufgestrichen wurde, ferner Silber und Kohlenelektroden zur Verwendung. Über den Einfluß des

Elektrodenmaterials auf die Charakteristik soll später gesprochen werden. Solange aber nur kurze Zeit durch die Platten Strom geschickt wurde, war das Verhalten bei den verschiedenen Elektroden im allgemeinen gleich. Die Widerstandsfeldstärkekurven lassen sich ähnlich wie bei den Mikroskopdeckgläsern durch die Beziehung $\log \varrho = A - BX$ darstellen, doch ist die Streuung der Punkte bei Glas 16888 meist wesentlich größer. Die Versuche in meiner vorhergehenden Arbeit waren mit Stanniolelektroden ausgeführt worden und ich vermutete, daß die Abweichungen durch unzureichenden Kontakt verursacht worden seien. Doch auch bei den anderen Elektroden finden sich ähnliche Abweichungen. Immerhin ist die Darstellung der Kurven durch die logarithmische Darstellung von Poole in dem angewandten Feldstärkenintervall noch die beste. Die Konstanten A und B wurden graphisch bestimmt.

In den folgenden Tabellen sind die Werte sämtlicher Messungen wiedergegeben. Was die Größe von A betrifft, die ja nichts anderes darstellt, als den log des spezifischen Widerstandes, extrapoliert auf die Feldstärke $X = 0$, so scheint es, daß die verschiedenen Glaswürfel, aus denen die Platten geschliffen wurden, in ihrer Beschaffenheit nicht ganz übereinstimmten. Wenn auch die Meßgenauigkeit durch die Kleinheit der Elektrodenfläche[1]) beeinträchtigt ist, so überschreiten doch die Abweichungen von A ganz wesentlich die Meßfehler. Darauf ist es auch zurückzuführen, daß die Mittelwerte von A mit steigender Plattendicke abnehmen, weil von der kleinsten Plattenstärke kein Deckglas mit geringerem Widerstande gemessen wurde. Viel deutlicher und weit außerhalb der Fehlergrenze ist die systematische Abnahme von B mit steigender Glasdicke. Die Konstante B ist gegen Änderung des Materials nicht sehr empfindlich. Sie ist auch bei verschiedenen Glassorten nicht so stark verschieden wie A. Wenn nun eine so deutliche Abnahme mit der Plattendicke zu bemerken ist, obwohl in die 1. Tabelle der 0,2 mm starken Gläser die Werte 1,03 und 1,19 aufgenommen wurden, die durch „Ventilwirkung" zu erklären sind (worauf später eingegangen werden soll) ferner in die 2. Tabelle auch Deckgläser von nur 0,25 bzw. 0,257 mm Stärke, so scheint diese Abnahme durchaus reell zu sein.

1) Durchmesser 1 cm.

Tabelle 3

Glas 16888 bei 75°. Glasdicke etwa 0,2 mm.
Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$.
+ bzw − bedeutet das Potential der Schutzringelelektrode

Nummer	Dicke	A	B	Bemerkung
1	0,185	1,11	1,44	steigende Spannung +
1	„	1,09	1,47	fallende „ +
1	„	1,11	1,55	steigende „ +
1	„	1,08	1,55	fallende „ +
2[1])	0,21	1,16	1,48	steigende „ −
	„	1,22	1,62	fallende „ −
	„	1,18	1,03	steigende „ +
2	„	1,22	1,19	fallende „ +
3	0,20	1,20	1,45	steigende „ −
3	„	1,19	1,42	fallende „ −
Mittelwert		1,16	1,42	

Tabelle 4

Glas 16888 bei 75°. Glasdicke etwa 0,3 mm.
Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$

Nummer	Dicke	A	B	Bemerkung
1	0,290	0,83	1,28	fallende Spannung
1	„	0,83	1,26	„ „
1	„	0,95	1,39	„ „
2	0,290	0,95	0,91	steigende „
2	„	1,02	1,13	fallende „
3	0,290	1,00	0,97	steigende „
4	0,257	1,14	1,05	„ „
4	„	1,21	1,18	fallende „
5	0,250	1,14	1,41	steigende „
Mittelwert		1,09	1,17	

Tabelle 5

Glas 16888 bei 75°. Glasdicke etwa 0,6 mm.
Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$

Nummer	Dicke	A	B	Bemerkung
1	0,575	0,87	1,16	fallende Spannung
1	„	0,86	0,93	„ „
2	0,573	1,04	1,00	steigende „
2	„	1.22	0,75	fallende „
Mittelwert		1,00	0,96	

1) Mit Kohlenelektroden. Bei Kommutierung der Spannung deutliche Ventilwirkung.

Sicherlich ist aber eine *Zunahme* von B mit der Plattendicke, wie es der Ansatz von Günther-Schulze verlangen würde, ausgeschlossen. Nach diesem müßte B direkt proportional der Plattendicke anwachsen, sich also bei den Plattenstärken 0,2, 0,3 und 0,6 mm so wie 2 : 3 : 6 verhalten. Die Bedeutung der Abnahme von B mit der Plattenstärke ist daraus ersichtlich, daß bei einer mittleren Feldstärke von $0{,}5 \times 10^6$ Volt/cm der „Widerstand" der 0,2 mm starken Platten nur mehr $^1/_5$ des Wertes bei niederer Spannung beträgt, während er bei den dickeren Gläsern nur auf den 4. bzw. 3. Teil gesunken wäre. Das Feldstärkenintervall, in dem die Stromspannungskurven aufgenommen wurden, erstreckte sich bei den kleinsten Plattendicken bis über 5×10^5 Volt/cm, für die größte Dicke, da die Spannung mit 13000 Volt begrenzt war, nur bis höchstens $2{,}3 \times 10^5$ Volt/cm.

Die Stromspannungskurven am Glase 18859, das wesentlich besser leitet als Glas 16888 (seine Leitfähigkeit bei 50° ist etwa gleich groß der Leitfähigkeit des Glases 16888 bei 75°) bestätigten die mit diesem Glase erhaltenen Versuchsergebnisse. Es wurden gleichfalls mit verschiedenem Elektrodenmaterial, nämlich Silber- und Kohlenelektroden, Charakteristiken von Platten verschiedener Dicke aufgenommen und zwar bei einer Temperatur von 30° und 50°. Die erhaltenen Kurven waren viel regelmäßiger als bei Glas 16888. In den folgenden Ta-

Tabelle 6

Glas 18859 bei 30° und 50°. Glasdicke etwa 0,2 mm.
Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = A - B X$

Nr.	Dicke	A (30°)	B (30°)	A (50°)	B (50°)	Bemerkung
1	0,191	1,70	1,11	—	—	steigende Spannung
1	„	1,70	1,07	—	—	fallende „
2	0,184	—	—	1,05	1,06	steigende „
2	„	—	—	1,03	1,03	fallende „
2	„	—	—	1,06	1,11	steigende „
2	„	—	—	1,08	1,16	fallende „
2	„	1,75	1,05	—	—	steigende „
2	„	1,74	1,02	—	—	fallende „
3	0,184	1,83	1,19	—	—	steigende „
3	„	1,73	1,10	—	—	fallende „
Mittelwert		1,74	1,09	1,05	1,09	

Tabelle 7

Glas 18859 bei 30° und 50°. Glasdicke etwa 0,3 mm.
Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$

Nr.	Dicke	A (30°)	B (30°)	A (50°)	B (50°)	Bemerkungen
1	0,282	1,70	1,00	—	—	steigende Spannung
1	„	1,67	0,93	—	—	fallende „
1	„	1,70	1,00	—	—	steigende „
1	„	—	—	0,95	0,87	„ „
1	„	—	—	0,93	0,79	fallende „
1	„	—	—	0,96	0,89	steigende „
2	0,293	1,83	1,07	—	—	„ „
2	„	1,84	1,15	—	—	fallende „
2	„	1,72	0,93	—	—	steigende „
2	„	1,77	1,12	—	—	fallende „
2	„	—	—	1,19	1,20	steigende „
2	„	—	—	1,10	1 02	fallende „
2	„	—	—	1,08	1,00	steigende „
2	„	—	—	1,02	0,88	fallende „
Mittelwert		1,75	1,03	1,03	0,95	

Tabelle 8

Glas 18859 bei 30° und 50°. Glasdichte etwa 0,6 mm.
Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$

Nr.	Dicke	A (30°)	B (30°)	A (50°)	B (50°)	Bemerkungen
1	0,585	1,64	0,80	—	—	steigende Spannung
1	„	1,63	0,77	—	—	fallende „
1	„	1,66	0,80	—	—	steigende „
1	„	—	—	0,98	0,51	„ „
1	„	—	—	0,99	0,55	fallende „
2	0,600	—	—	—	—	steigende „
2	„	—	—	—	—	fallende „
2	„	—	—	1,18	0,73	steigende „
2	„	—	—	1,18	0,64	fallende „
Mittelwert		1,64	0,79	1,08	0,61	

bellen sind wiederum die Resultate sämtlicher Messungen aufgenommen. Wie man sieht, stimmen die Konstanten A für die verschiedenen Dicken gut überein. Die Konstanten B fallen gleichfalls mit steigender Glasdicke ab. Sie sind deutlich kleiner als die entsprechenden Werte für Glas 16888. Es ist ferner zu bemerken, daß die Werte von B mit steigender Tempe-

ratur um so stärker abnehmen, je dicker das Glas ist. Rechnen wir wieder den scheinbaren Widerstand bei einer Feldstärke von $0{,}5 \times 10^6$ Volt/cm aus, in Bruchteilen des Widerstandes bei niederen Feldstärken, so ergibt sich für die Temperatur von 30° und die Dicken von 0,2 0,3 und 0,6 mm: 28,5, 30,5 bzw. 41 Proz. Für die Temperatur von 50° sind die ent-

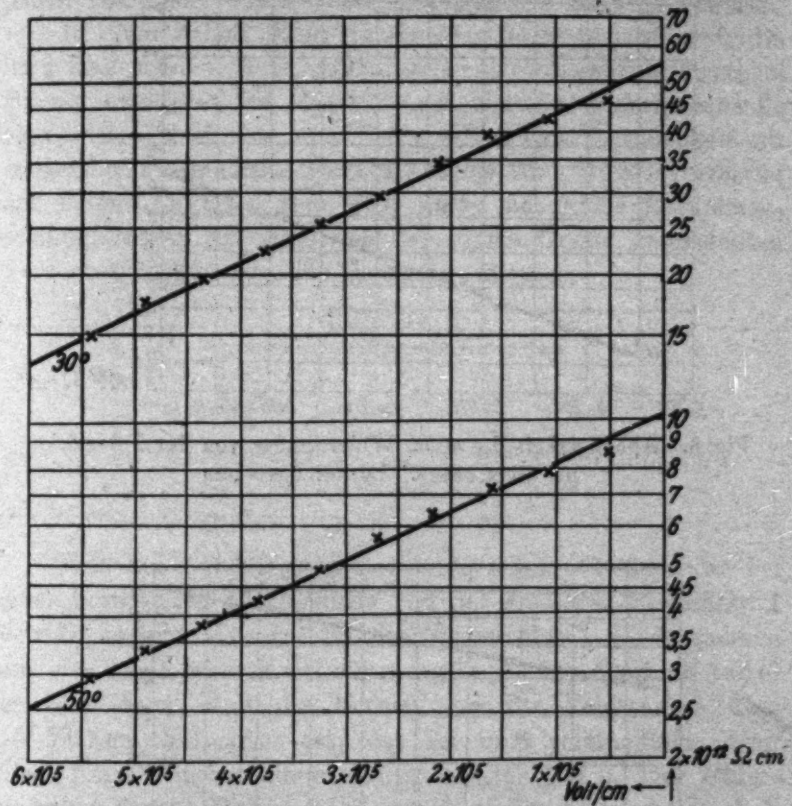


Fig. 5. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Feldstärke bei Glas 18859. Dicke: 0,184 mm

sprechenden Werte: 28,5, 33,5 und 50 Proz. Es ist also ganz deutlich, daß die mittlere Feldstärke auf den scheinbaren Widerstand um so geringeren Einfluß hat, je größer bei gleichem Verhältnis Spannung: Plattendicke die letztere, ferner je höher die Temperatur ist.

Wenn wir das immerhin ziemlich umfangreiche Versuchsmaterial überblicken, so scheint es also als erwiesen, daß eine

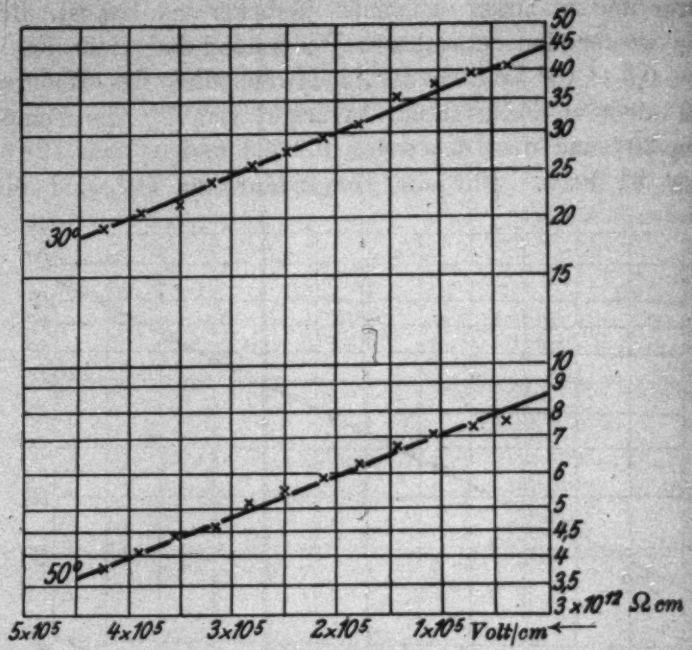


Fig. 6. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Feldstärke bei Glas 18859. Dicke: 0,282 mm

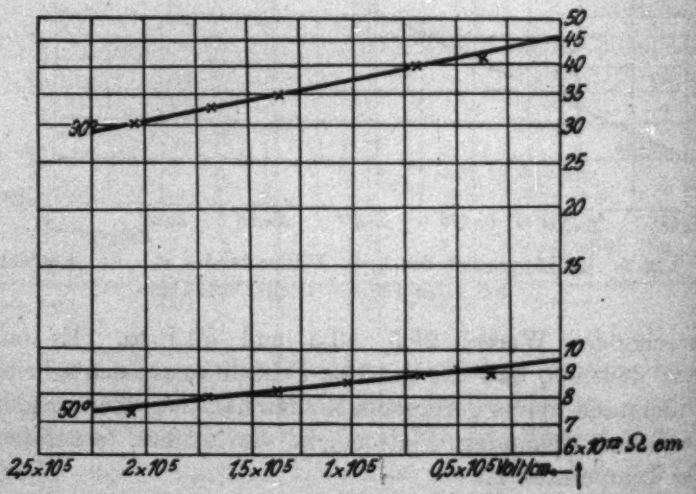


Fig. 7. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Feldstärke bei Glas 18859. Dicke: 0,585 mm

Zunahme der scheinbaren Leitfähigkeit mit der Plattendicke bei gleicher mittlerer Feldstärke keinesfalls vorhanden ist.

Die Genauigkeit, mit der die Poolesche Beziehung erfüllt ist, geht aus den folgenden Kurven hervor. Wenn auch Abweichungen vorhanden sind, so scheint die Darstellung durch eine Gerade (in logarithmischem Maßstab) als die beste. Bei jedem Meßpunkt wurde dabei mindestens 5 Minuten gewartet.

In einer Arbeit „Zum Durchschlag fester Isolatoren“[1]), die kurz nach meiner Veröffentlichung in der Zeitschrift für techn. Physik erschienen ist, findet aber E. Mündel widersprechende Ergebnisse. Nach ihm nimmt die scheinbare Leitfähigkeit mit steigender Plattendicke ganz erheblich zu. Mündel arbeitet mit einem Flintglas von nicht näher bekannter Zusammensetzung, ferner mit einer von der Firma Osram hergestellten Versuchsschmelze von der Zusammensetzung:

Tabelle 9

SiO_2	70,6 %
Na_2O	16,8
CaO	5,5
MgO	3,5
BaO	2,0
K_2O	1,1
B_2O_3	0,5

Was die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes bei einer bestimmten Plattendicke von der mittleren Feldstärke X betrifft, so gibt Mündel für die Stromdichte I die Beziehung an: $J = c \cdot X^3$, woraus sich für ϱ ergibt: $\varrho \cdot X = \text{const}$. Mündel bemerkt dazu, daß die Formel nur für Feldstärken über 10^5 Volt/cm brauchbar ist; das ist auch verständlich, denn diese Formel liefert ein unendliches ϱ für $X = 0$. Der Widerspruch zu der von Poole gegebenen Darstellung: $\log \varrho = A - B \cdot X$ ist aber für höhere Feldstärken[2]) geringer, so daß man eventl. auch die Mündelsche Formel als brauchbare Interpolationsformel ansehen kann. Die Poolesche Beziehung entspricht aber dem Experimente besser, wobei besonderer Nachdruck darauf zu legen ist, daß sie auch für niedere Feldstärken anwendbar ist.

1) E. Mündel, Archiv f. Elektr. 15. Heft 4. 1925.
2) Etwa 300—500 kVolt/cm.

Der Widerspruch der Mündelschen Versuchsergebnisse mit meinen eigenen Versuchen in bezug auf die Dickenabhängigkeit der Leitfähigkeit aber wird besonders deutlich, wenn wir aus den von Mündel S. 334 angegebenen Kurven für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Plattendicke bei den mittleren Feldstärken von 200, 250 und 300 k Volt/cm nach der Pooleschen Beziehung die Konstanten A und B berechnen. Für die Dicken 0,1, 0,2, 0,3 und 0,6 mm ergeben sich dann die ungefähren Werte.

Tabelle 10

Dicke	Flintglas von Mündel bei 20°		Glas 18859 bei 30°	
	A	B	A	B
0,1 mm	1,39	1,03	—	—
0,2	1,38	1,71	1,74	1,09
0,3	1,28	1,84	1,75	1,03
0,6	1,16	2,08	1,64	0,79

Zum Vergleich sind die von mir an Glas 18859 bei 30° erhaltenen Resultate nochmals aufgenommen. Die Werte von B sind bei Mündel nicht nur wesentlich größer, sie nehmen auch mit steigender Plattendicke stark zu, während sie nach meinen Versuchen abnehmen.

Worin die Diskrepanz der Ergebnisse begründet ist, bleibt vorläufig unklar. Was die Versuchsanordnung betrifft, so hat Mündel im Hochvakuum gearbeitet, während meine Versuche in Luft von Atmosphärendruck bzw. in flüssigen Paraffin oder Paraffinöl ausgeführt wurden. Inwieweit dies von Einfluß sein kann ist unmittelbar nicht deutlich. Ferner hat Mündel bei der Mehrzahl der Versuche keine fest anhaftenden Elektroden verwendet, sondern sich mit durch Federdruck angepreßten Aluminiumelektroden begnügt, was im allgemeinen keinen einwandfreien Kontakt verbürgt. Das Hauptaugenmerk bei Mündel ist schließlich auf die Untersuchung der Durchschlagsfestigkeit gerichtet. Alles in allem scheint mir bei meinen Versuchen keine Fehlerquelle ersichtlich, die so grobe Meßfehler vortäuschen könnte, wie sie zur Erklärung der Unstimmigkeit notwendig wären. Es wäre möglich, daß die Abweichungen in der Materialverschiedenheit begründet sind. Für die von

mir untersuchten Glassorten *dürften jedenfalls die Ergebnisse im allgemeinen genügend sichergestellt sein* und sie stimmen auch in den wesentlichen Punkten untereinander überein, obwohl die Glassorten in der Zusammensetzung sehr verschieden sind.

2. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes. Bei niederen Feldstärken läßt sich bekanntlich der Widerstand des Glases

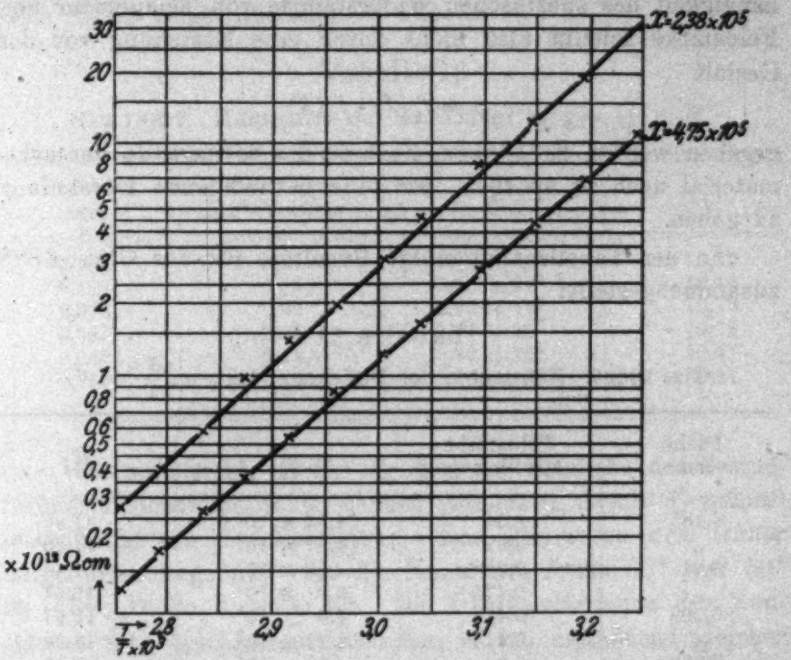


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Glas 16888 bei den Feldstärken 2,38 und 4,75 · 10^5 Volt/cm. Dicke: 0,21 mm. Temperaturbereich: 35—90° C. Abszissen: $\log \varrho$; Ordinaten: $\frac{1}{T} \cdot 10^3$

in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Beziehung von Rasch und Hinrichsen:

$$\log \varrho = \frac{A'}{T} + B'$$

(T absolute Temperatur, A' und B' Konstanten) gut darstellen. Es ist nun von Interesse, diese Formel bei hohen mittleren Feldstärken zu überprüfen, bei denen der scheinbare Widerstand auf einen Bruchteil seines Betrages bei niederen Feld-

stärken herabgesunken ist. Es ergab sich das Resultat, daß die Beziehung auch bei hohen Feldstärken gut erfüllt ist, wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, doch sind für die Konstanten andere Werte einzusetzen. Es ist nicht nur B' sondern auch die Konstante A', die den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes mißt, feldstärkenabhängig, und zwar nimmt sie mit steigender Feldstärke im allgemeinen etwas ab. Die gleichzeitige Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Temperatur und Feldstärke scheint also nicht durch eine Beziehung von der Gestalt

$$\varrho = f_1(T) \cdot f_2(X)$$

gegeben werden zu können, doch ist das vorliegende Versuchsmaterial noch zu spärlich, um eine befriedigende Darstellung zu geben.

In der Tabelle sind einige Resultate für das Glas 16888 zusammengestellt:

Tabelle 11

Glas 16888. Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = \frac{A'}{T} + B'$

Dicke mm	Feldstärke 10^6 Volt/cm	A'	B'
0,185	0,54	$4{,}31 \times 10^3$	− 11,85
„	0,27	$4{,}67 \times 10^3$	− 11,20
0,21	0,238	$4{,}08 \times 10^3$	− 11,48
„	0,475	$3{,}91 \times 10^3$	− 10,64
0,290	0,415	$4{,}6 \times 10^3$	− 12,87
„	0,415	$4{,}23 \times 10^3$	− 11,64
0,250	0,24	$4{,}78 \times 10^3$	− 12,05
„	0,24	$5{,}1 \times 10^3$	− 14,1 [1])
„	0,48	$3{,}4 \times 10^3$	− 9,62[1])

Man sieht eine wenn auch geringe Abnahme der Konstante A' mit steigender Feldstärke, wobei unmittelbar vergleichbar nur die Werte sind, die mit demselben Plättchen erhalten wurden. Die Genauigkeit der Resultate ist wegen der Kleinheit der Elektroden und des geringen Temperaturintervalls: 30—90° C nicht sehr hoch anzuschlagen. Außerdem

1) Nach langem Stromdurchgang bei einem Deckglas mit Silberelektroden.

muß noch berücksichtigt werden, daß bei längerem Stromdurchgang sich die Eigenschaften des Glases ändern und zwar ist das Elektrodenmaterial von ausschlaggebendem Einfluß. Darauf sind auch die großen Unterschiede in den Konstanten für das zuletzt angeführte Plättchen zurückzuführen, worauf noch zurückgekommen werden soll.

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Glas 18859 zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 12

Glas 18859. Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = \frac{A'}{T} + B'$

Dicke mm	Feldstärke 10^6 Volt/cm	A'	B'
0,184	0,27	$3{,}70 \times 10^3$	− 10,72
0,184	0,54	$3{,}79 \times 10^3$	− 12,10
0,293	0,22	$3{,}62 \times 10^3$	− 10,13
0,585	0,21	$3{,}71 \times 10^3$	− 10,72
0,600	0,11	$3{,}84 \times 10^3$	− 10,77
0,600	0,22	$3{,}78 \times 10^3$	− 10,51

Wie man sieht, ist für die kleinste Glasdicke der Temperaturkoeffizient des Widerstandes (gemessen durch A) nahezu unabhängig von der Feldstärke. Das stimmt zu dem früher mitgeteilten Ergebnis, daß die Konstante B bei 30° und 50° für diese Dicke dieselbe ist. Die Übereinstimmung der Konstanten für verschiedene Plättchen ist bei annähernd gleicher Feldstärke eine ziemlich gute, wie überhaupt die Messungen mit dem Glas 18859 im allgemeinen genauer und reproduzierbarer sind als die mit Glas 16888.

3. Einfluß des Elektrodenmaterials, Erzeugung von Ventilwirkung durch längeren Stromdurchgang bei Glas 16888. Schon bei den ersten Experimenten war mir aufgefallen, daß in einer Reihe von aufeinanderfolgenden Versuchen der gleichen Art mit demselben Glasplättchen 16888 sich die gemessenen Widerstände änderten, und zwar hing die Änderung davon ab, ob beim nachfolgenden Versuch die Stromrichtung dieselbe war wie beim vorhergehenden, ferner auch davon, welches Elektrodenmaterial verwendet wurde. Der Einfluß des Elek-

trodenmaterials wurde daher näher untersucht. Es wurden zwei Versuchsreihen zu je 4 Versuchen mit zwei verschiedenen Glasplättchen 16888 von nahezu gleicher Dicke (0,21 bzw. 0,201 mm) in der gleichen Weise ausgeführt. Das erste Plättchen war mit Silberelektroden, das zweite mit Kohlenelektroden versehen. Mit jedem Deckglas wurde 1. eine Stromspannungskurve bei steigender und fallender Spannung aufgenommen, wobei die Schutzringelektrode negativ war, dann geschah 2. dasselbe mit der entgegengesetzten Stromrichtung. Schließlich wurde gleichfalls mit positiver Schutzringelektrode die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei einer Spannung

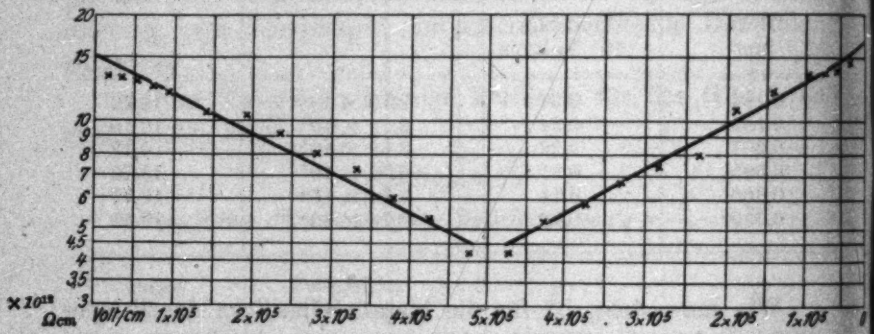


Fig. 9. Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Feldstärke nach längerem Stromdurchgang bei Glas 16888 bei Verwendung von *Kohlen*elektroden. Dicke: 0,21 mm. Temperatur 75°

3. von 5000 bzw. 4. von 10000 Volt untersucht. Zu den Versuchen ist folgendes zu bemerken: Bei den ersten Versuchen stimmen sowohl die Konstanten A und B bei beiden Deckgläsern gut überein. Wurde nun aber die Stromrichtung kommutiert, so war bei dem mit Kohlenelektroden versehenen Glase die Poolesche Beziehung noch ziemlich gut erfüllt, obwohl die Konstante B wesentlich verkleinert war (Fig. 9). Bei dem versilberten Deckglas zeigten sich aber sonderbar gekrümmte Kurven, die auch nicht annähernd durch Gerade wiederzugeben sind (Fig. 10). Die Temperaturfeldstärkekurven, die nun weiter mit derselben Stromrichtung aufgenommen wurden, bringen nichts Besonderes. Es wäre vielleicht zu bemerken, daß bei dem versilberten Deckglas die Konstante A' für die

höhere Feldstärke größer ist als für die niedere, während bei dem mit Kohlenelektroden versehenen Plättchen wie bei den übrigen Versuchen das Gegenteil der Fall ist. Nach Abschluß der Versuchsreihe, bei der insgesamt eine Elektrizitätsmenge von weniger als 3×10^{-3} Coulomb durch jedes Plättchen in der einen Richtung (mit positiver Schutzringelektrode) passiert

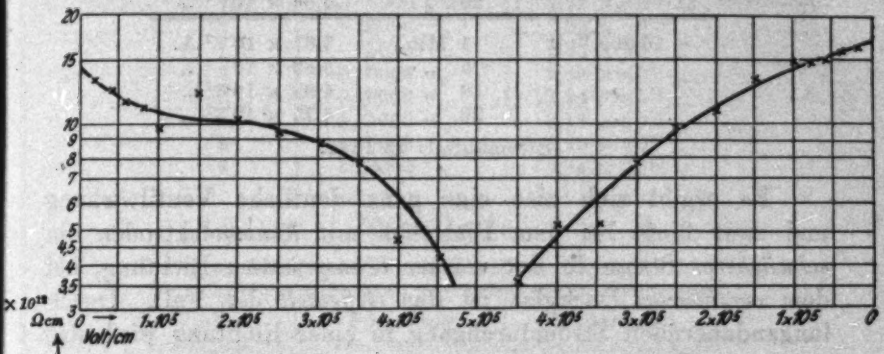


Fig. 10. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Feldstärke nach längerem Stromdurchgang bei Glas 16888 bei Verwendung von *Silber*elektroden. Dicke: 0,201 mm. Temperatur 75°

hatte, wurde nun zuerst wieder eine Spannung von 10000 Volt mit positiver Schutzringelektrode durch 20 Minuten angelegt und hierauf die Spannung kommutiert. Das Ergebnis zeigen die angeschlossenen Tabellen.

Tabelle 13

Glas 16888. Dicke: 0,21 mm. Kohlenelektrode.
Temperatur: 80°

Spannung	Zeit	Stromstärke
+ 10000 Volt	1 Min.	$1{,}17 \times 10^{-7}$ A.
„	5 „	$1{,}17 \times 10^{-7}$ „
„	10 „	$1{,}26 \times 10^{-7}$ „
„	20 „	$1{,}28 \times 10^{-7}$ „
− 10000 Volt	1 Min.	$1{,}95 \times 10^{-7}$ A.
„	5 „	$1{,}95 \times 10^{-7}$ „
„	10 „	$2{,}00 \times 10^{-7}$ „
„	20 „	$1{,}92 \times 10^{-7}$ „

Stromanstieg: 53,5 Proz.

Tabelle 14

Glas 16888. Dicke: 0,201 mm. Silberelektrode. Temperatur: 90°

Spannung	Zeit	Stromstärke
+ 10 000 Volt	1 Min.	$5{,}83 \times 10^{-7}$ A.
„	5 „	$5{,}78 \times 10^{-7}$ „
„	10 „	$6{,}00 \times 10^{-7}$ „
„	20 „	$6{,}33 \times 10^{-7}$ „
− 10 000 Volt	1 Min.	$7{,}67 \times 10^{-7}$ A.
„	5 „	$5{,}89 \times 10^{-7}$ „
„	10 „	$4{,}99 \times 10^{-7}$ „
„	20 „	$4{,}75 \times 10^{-7}$ „

Stromabfall: 25 Proz.

Es ergibt sich also eine ganz deutliche Ventilwirkung und zwar fließt bei dem Plättchen mit *Kohlen*elektroden ein *schwächerer* Strom in der *stärker beanspruchten* Richtung, bei dem *versilberten* Deckglas ist das *Gegenteil* der Fall. Durch langandauernden Stromdurchgang in einer Richtung wird also eine vom Elektrodenmaterial abhängige Unipolarität bedingt. Wenn man annimmt, wozu man unmittelbar nicht berechtigt ist, daß die gesamte Elektrizitätsleitung auch bei höheren Feldstärken elektrolytisch ist, so wäre insgesamt etwa 6×10^{-7} g Natrium aus dem Glase herauselektrolysiert worden, dies ist jedenfalls eine obere Grenze. Gegenüber der Gesamtmenge des in der Strombahn enthaltenen Natriums bedeutet dies weniger als $^1/_2$ Promille. Die Hauptmasse des Glases ist daher unverändert geblieben und man ist wohl berechtigt, die Ventilwirkung auf Veränderungen an den Elektroden zurückzuführen, wobei zu berücksichtigen ist, daß bei den Silberelektroden möglicherweise Silber ins Glas einwandern kann, während die Kohlenelektroden indifferent sind. Zu dem zuletzt angeführten Versuch ist noch zu bemerken, daß bei positiver Spannung der Strom erst langsam etwas ansteigt, eine Erscheinung, die sich bei hoher Spannung sehr häufig zeigt, daß dann bei kommutierter Spannung beim Deckglas mit Kohlenelektroden sich sehr rasch der endgültige Stromwert einstellt, während das versilberte Plättchen zuerst einen wesentlich vergrößerten Strom aufweist, der aber anfänglich sehr rasch abfällt. In der beigefügten Tabelle 13 sind schließlich noch die Widerstandswerte bei einer Spannung von 5000 und 10000 Volt in der

Reihe der 4 aufeinanderfolgenden Versuche mit jedem Plättchen angegeben.

Tabelle 15

Deckglas 16888 mit Kohlenelektroden. Temperatur: 75°

Versuch	Spannung	Widerstand
1	− 5000 Volt	$1{,}73 \times 10^{11}$ Ω
1	−10000 „	$7{,}29 \times 10^{10}$ „
1	− 5000 „	$1{,}85 \times 10^{11}$ „
2	+ 5000 „	$2{,}48 \times 10^{11}$ „
2	+10000 „	$1{,}14 \times 10^{11}$ „
2	+ 5000 „	$2{,}13 \times 10^{11}$ „
3	+ 5000 „	$2{,}20 \times 10^{11}$ „
4	+10000 „	$9{,}44 \times 10^{10}$ „

Tabelle 16

Deckglas 16888 mit Silberelektroden. Temperatur 75°

Versuch	Spannung	Widerstand
1	− 5000 Volt	$1{,}84 \times 10^{11}$ Ω
1	−10000 „	$7{,}75 \times 10^{10}$ „
1	− 5000 „	$1{,}92 \times 10^{11}$ „
2	+ 5000 „	$2{,}32 \times 10^{11}$ „
2	+10000 „	$7{,}99 \times 10^{10}$ „
2	+ 5000 „	$2{,}33 \times 10^{11}$ „
3	+ 5000 „	$2{,}08 \times 10^{11}$ „
4	+10000 „	$4{,}73 \times 10^{10}$ „

Das mit Kohlenelektroden versehene Deckglas zeigt nach dem ersten Versuch eine wesentliche Widerstandsvergrößerung, weiterhin bleibt der Widerstand ziemlich konstant, das versilberte Deckglas weist beim zweiten Versuch nur bei niederer nicht aber bei höherer Spannung einen wesentlich größeren Widerstand auf. Bei den folgenden Versuchen, wobei der Strom immer in derselben Richtung floß, nimmt der Widerstand ständig erheblich ab. Wir wollen den Einfluß der Ventilwirkung noch an einem anderen versilberten Plättchen 16888 von der Dicke 0,250 mm erläutern. Mit diesem wurde zuerst bei einer positiven Spannung von 5000 Volt (Feldstärke 2×10^5 Volt/cm) eine Leitfähigkeitstemperaturmessung durchgeführt. Dann erfolgte die Aufnahme einer Widerstandspannungskurve mit gleichfalls positiver Spannung. Das Ergebnis ist durch Fig. 11 wiedergegeben. Man sieht eine deutliche Krümmung der Kurven,

doch lassen sich diese für höhere Feldstärken immerhin noch durch Gerade approximieren. Nach neuerlicher Aufnahme einer Temperaturleitfähigkeitskurve bei einer positiven Spannung von

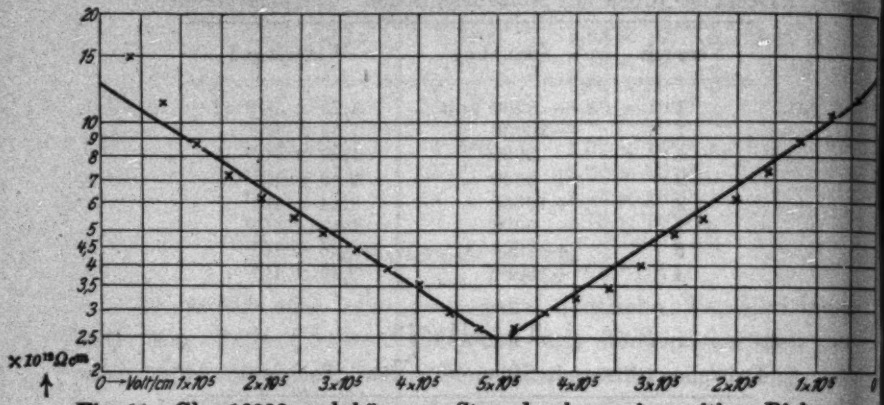


Fig. 11. Glas 16888 nach kürzerem Stromdurchgang in positiver Richtung bei positiver Spannung. Silberelektroden. Dicke: 0,250 mm. Temperatur: 75°

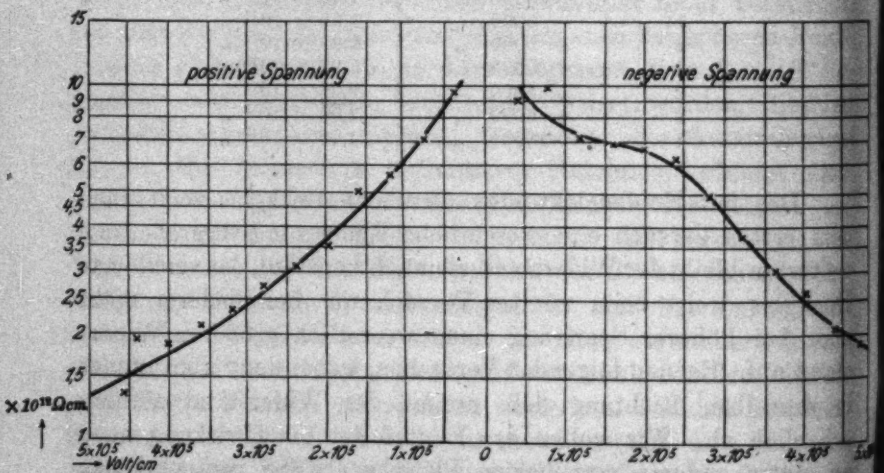


Fig. 12. Glas 16888 nach längerem Stromdurchgang in positiver Richtung zuerst bei fallender positiver, dann bei steigender negativer Spannung. Silberelektroden. Dicke: 0,250 mm. Temperatur: 75°

5000 Volt erfolgte nochmals eine Widerstandsspannungsmessung zuerst mit fallender positiver und dann mit steigender negativer Spannung (Fig. 12). Die ganz auffallende Asymetrie der beiden

Äste ist unverkennbar. Ferner zeigt sich wieder die Erscheinung, daß bei den höchsten Feldstärken der scheinbare Widerstand bei positiver Spannung viel kleiner ist als bei negativer und zwar beträgt der Unterschied über 50 Proz. Es ist also auch hier durch längeren Stromdurchgang in einer Richtung der Widerstand in dieser Richtung gegenüber dem in entgegengesetzter wesentlich verkleinert worden, sowie es bei dem andern mit Silberelektroden versehenen Plättchen der Fall war. Dabei war die Elektrizitätsmenge, die insgesamt hindurchging, noch geringer als bei den früheren Plättchen.

Bei Glas 18859 konnte eine Ventilwirkung dagegen auch nach sehr langem Stromdurchgang nicht festgestellt werden und es erscheint vorläufig noch unklar, welche Eigenschaften ein Glas zur Ausbildung einer Ventilwirkung befähigen.

4. Auftreten von hohen Gegenspannungen im Glase. Schon in meinen vorhergehenden Arbeiten habe ich darauf hingewiesen, daß durch Anlegen einer äußeren Spannung im Glase elektromotorische Gegenkräfte geweckt werden, die ganz bedeutende Beträge erreichen können. Ihre Größe kann mehrere Tausende von Volt übersteigen. Es kann nämlich, nachdem ein Glasplättchen einer hohen Spannung ausgesetzt war, nach Erniedrigung der Spannung längere Zeit ein Strom entgegen einigen 1000 Volt fließen. Da die Versuche vorläufig nur qualitativer Natur sind, soll nur kurz darauf eingegangen werden. Ein Deckglas 18859 z. B. von der Dicke 0,282 mm zeigte bei der Temperatur von 30° unmittelbar an 1000 Volt angelegt, einen Galvanometerausschlag von 12 Teilstrichen. Wurde aber das Plättchen längere Zeit einer Spannung von 12000 Volt ausgesetzt, und dann die Spannung auf 1000 Volt erniedrigt, so ergab sich nach 30 Sekunden ein Ausschlag von — 40 Teilstrichen *entgegen* der äußeren Spannung, nach 1 Minute ein solcher von — 10,3 Teilstrichen, erst nach 10 Minuten betrug er + 10,7 und nach 20 Minuten + 11,3 *im Sinne* der äußeren Spannung. Dieser und alle übrigen Versuche dieser Art wurden so ausgeführt, daß während Erniedrigung der Spannung das Galvanometer kurz geschlossen war. Ein ballistischer Entladungsstrom des durch das belegte Plättchen dargestellten Kondensators gelangte daher nicht zur Beobachtung. Wiederholungen solcher Versuche mit anderen Gläsern brachten

nichts wesentlich Neues. Es wäre vielleicht zu bemerken, daß die Gegenspannung um so länger nach Erniedrigung der äußeren Spannung andauert, je dicker das Plättchen ist, ferner daß sie bei höherer Temperatur viel rascher abnimmt als bei niederer.

Ähnliche Gegenspannungserscheinungen sind bei kristallisierten Stoffen bereits bekannt und vor allem von Joffé a. a. O. untersucht worden. Zur Erklärung sind Raumladungen angenommen worden und zwar derart, daß sich in Nachbarschaft der positiven Elektrode eine negative und in der Nähe der negativen Elektrode eine positive Raumladung ausbildet. Es entsteht also bei längerem Stromdurchgang eine Verzerrung des Potentialabfalles im Dielektrikum und zwar wird das Feld in der Nähe der Elektroden wesentlich verstärkt, im Innern dagegen geschwächt. Dadurch ist auch die langsame Abnahme der Stromstärke mit der Zeit bei konstanter äußerer Spannung verursacht. Je nach dem Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten wird die durch die Raumladung hervorgerufene Potentialverzerrung mehr oder weniger symmetrisch sein. So konnte Joffé bei Quarz durch Sondenmessungen feststellen, daß die Feldverzerrung an beiden Elektroden ähnlich verläuft, daß also Anion und Kation miteinander vergleichbare Beweglichkeiten haben. Kalkspat dagegen weist ein davon wesentlich verschiedenes Verhalten auf. Es sitzt hier nämlich die ganze Raumladung in einer sehr dünnen weniger als 10^{-3} cm starken Schicht an der Kathode, während an der Anode keine negative Raumladung aufgefunden werden kann. Dies ist um so bemerkenswerter, als im Kalkspat nur das Ca-Ion beweglich ist; in welcher Weise der Abtransport der negativen Ladung erfolgt, bleibt ungeklärt.

Für Glas liegen bis jetzt keine Sondenmessungen vor; dies wäre auch nur bei wesentlich größerer Materialdicke, also viel geringeren als den hier verwendeten Feldstärken möglich. Da im Glase aber ähnlich wie im Kalkspat nur das Kation beweglich ist, wird man vielleicht auch in Bezug auf die Ausbildung der Raumladungen auf ähnliche Verhältnisse schließen können, also eine wesentliche Feldverstärkung an der Kathode annehmen dürfen.

Wenn wir aber auch die Frage nach dem Sitze der Raum-

ladung vorderhand noch nicht beantworten können — aus den Versuchen mit niederen Feldstärken sind für die hohen Spannungen nur mit Vorsicht Schlüsse zu ziehen — so kann man doch mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß bei den meisten kristallinischen und amorphen Isolatoren mit nachweisbarer Ionenleitung bei Anlegen äußerer Spannungen infolge der Ausbildung von Raumladungen eine ganz bedeutende Feldverstärkung an den Elektroden eintritt. Wie diese von der Spannung und der Plattendicke abhängt, ist noch nicht näher untersucht. Jedenfalls aber wird durch die Feldverzerrung die elektrische Beanspruchung des Materials wesentlich geändert. Die *mittlere* Feldstärke gerechnet aus Spannung durch Plattendicke kann daher unmittelbar *nicht* als Maß derselben angesehen werden.

Die Versuchsergebnisse mit den verschiedenen Glassorten kann man folgendermaßen zusammenfassen: 1. Die Abhängigkeit des scheinbaren Widerstandes von der mittleren Feldstärke läßt sich für ein Feldstärkenintervall von $10^4 - 6 \times 10^5$ Volt/cm durch die Beziehung von Poole: $\log \varrho = A - B\,X$ gut wiedergeben. Diese Beziehung stimmt um so besser, je mehr sich die raumladungsgegenelekromotorische Kraft ihrem konstanten Werte genähert hat, sie scheint ferner um so besser erfüllt zu sein, je weniger das Glas durch vorhergehende Beanspruchung verändert wurde. Über die Konstanten läßt sich aussagen, daß A von der Dicke unabhängig ist, B dagegen mit steigender Dicke abnimmt und zwar anscheinend bei höherer Temperatur stärker als bei niederer. 2. Für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes gilt auch bei hohen Feldstärken die Beziehung von Rasch und Hinrichsen: $\log \varrho = \frac{A'}{T} + B'$. Die Konstante A' nimmt mit steigender Feldstärke im allgemeinen ab. 3. Durch längeren Stromdurchgang in einer Richtung konnte bei einem Glase (16888) Ventilwirkung abhängig vom Elektrodenmaterial erreicht werden. Bei einem anderen Glase (18859) ließ sich ein solcher Einfluß bisher nicht feststellen. 4. Im amorphen Glase treten beim Anlegen äußerer Spannungen hohe Gegenspannungen auf. Es schließt sich also auch in dieser Hinsicht ähnlich wie in seinen übrigen Leitungseigenschaften (Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, einseitige

Wanderung des Kations) eng an die kristallisierten festen Elektrolyte an.

II. Versuche mit Glimmer

Die Untersuchungen von verschiedenen Glimmersorten wurden vor allem deshalb unternommen, um auf direktem experimentellem Wege entscheiden zu können, ob die Leitfähigkeitszunahme in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken auf Stoßionisation zurückgeführt werden kann. Wenn überhaupt Stoßionisation stattfinden soll, dann muß auf irgendeine Weise für das Vorhandensein von Primärelektronen gesorgt sein. Für ein Dielektrikum, das nicht unter Einfluß äußerer Ionisatoren steht, wären von vornherein zwei Möglichkeiten gegeben: entweder es sind stets Elektronen im Innern des Dielektrikums verteilt, die bei niederen Feldstärken aber unwirksam sind und erst bei hohen Feldstärken infolge Stoßionisation wesentlichen Einfluß auf die Leitfähigkeit gewinnen, oder die Primärelektronen werden durch das hohe Feld selbst erst an der Kathode erzeugt. Gegen beide Annahmen sprechen schwerwiegende Bedenken, auf die später noch eingegangen werden soll. Sind aber die Felder zur Erzeugung von Stoßionisation überhaupt stark genug, so ist es offenbar gleichgültig, woher die Primärelektronen stammen. Sie müßte daher auch eintreten, wenn diese durch den Einfluß von äußeren Ionisatoren erzeugt werden. Als solche kommen vorzüglich die verschiedenen Strahlenarten radioaktiver Substanzen in Betracht, da sie sich leicht auf kleine Gebiete konzentrieren lassen. Man muß aber berücksichtigen, daß ein Ionisationsstrom in festen Dielektriken möglicherweise auch auf andere Weise als in Gasen zustande kommen kann, nämlich nicht nur durch Ionisation von neutralen Atomen, sondern auch durch Auflockerung eines bereits urprünglich aus Ionen bestehenden Gefüges. Welche Art der Wirkung überwiegt, kann nur durch genauere Untersuchungen entschieden werden. Da sich aber die Ionisation von sicher nicht aus Ionen aufgebauten flüssigen Dielektriken (Hexan), die an Dichte den festen Dielektriken nahe kommen, ganz ähnlichen Gesetzen wie die der Gase folgt[1]), so darf man wohl auch für feste Dielektrika voraus-

1) Vgl. z. B. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 28. S. 326. 1909.

setzen, daß zumindest ein erheblicher Prozentsatz der Wirkung äußerer radioaktiver Bestrahlung in der Abspaltung von Elektronen besteht. Man ist ferner auch, da die Ionisation durch Becquerelstrahlen ein Atomvorgang ist, zu der Annahme berechtigt, daß die Mengen der ursprünglich von α-, β- bezw. γ-Strahlen gebildeten Ionen für verschiedene Dielektrika in der Größenordnung übereinstimmen. Findet daher die Ionisation in einem Felde statt, das stark genug ist, die erzeugten Elektronen bis zur Stoßionisation zu beschleunigen, dann müßte ein Ionisationsstrom entstehen, der einem Vielfachen der Ionenzahl entspricht, die durch die radioaktive Bestrahlung allein erzeugt wird. Sorgt man ferner dafür, daß die Ionisation sich nur auf eine dünne Schicht an einer Elektrode beschränkt, so wäre ein Einfluß der Stromrichtung auf die Stromstärke zu erwarten; diese müßte bei kathodischer Ionisation größer sein als bei anodischer.

Zur Überprüfung dieser Folgerungen erweist sich Glimmer wegen seiner hohen dielektrischen Festigkeit, die es gestattet, wesentlich höhere Feldstärken als bei Glas anzuwenden, und seiner geringen Eigenleitfähigkeit besonders geeignet. Das Leitvermögen von Glimmer erweist sich von der Feldstärke, wie bereits Poole gezeigt hat, in ganz ähnlicher Weise abhängig wie das von Glas. Der scheinbare Widerstand nimmt mit wachsender Feldstärke erheblich ab. Die Widerstandsabnahme läßt sich aber nicht für den ganzen verfügbaren Feldstärkenbereich durch eine Beziehung von der Form $\log \varrho = A - BX$ darstellen. Die Kurven, die den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Feldstärke darstellen, weisen vielmehr eine schwache aber deutliche Krümmung auf, so zwar, daß für höhere Feldstärken der Widerstand langsamer abnimmt als für niedere.

In den beigefügten Kurven sind einige Versuchsergebnisse mit verschiedenen Glimmersorten dargestellt; die Elektroden waren durch chemische Versilberung hergestellt. Man erkennt deutlich, daß für einen Feldstärkenbereich von 1×10^6 Volt/cm die Abweichungen der Kurven von einer Geraden unbedeutend sind. Das für Glas verfügbare Intervall übersteigt aber nur um weniges $0{,}5 \times 10^6$ Volt/cm und es ist daher erklärlich, daß bei diesem eine systematische Abweichung von der einfachen

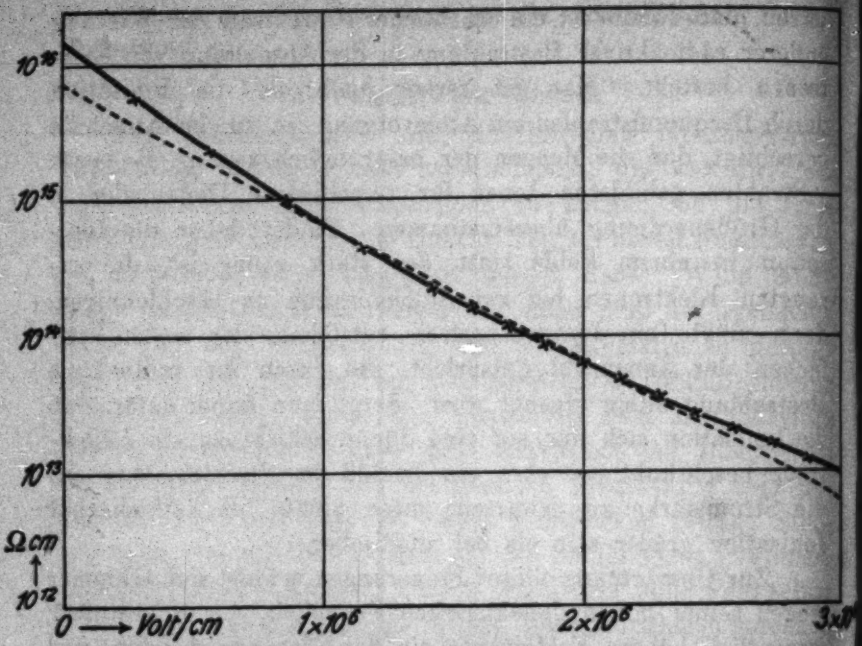


Fig. 13. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von Glimmer (2) von der Feldstärke bei steigender Spannung. Dicke: 0,035 mm. Temperatur: 23°

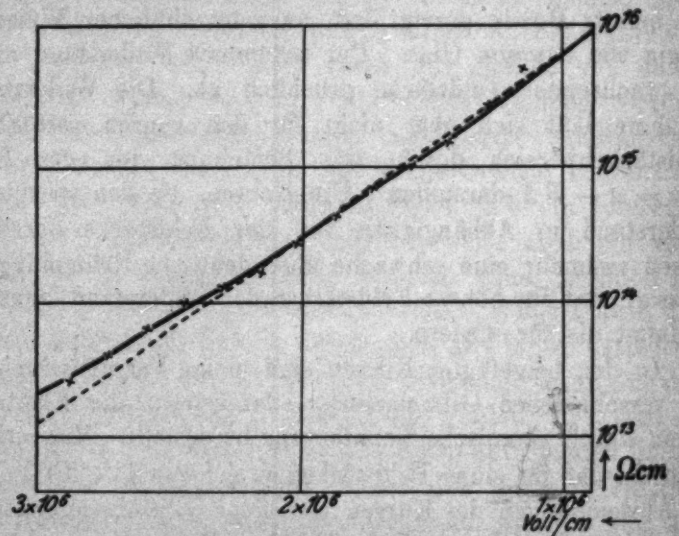


Fig. 14. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von Glimmer (1) von der Feldstärke bei fallender Spannung. Dicke: 0,0347 mm. Temperatur: 23°

Pooleschen Beziehung nicht festgestellt werden konnte. Um vergleichbare Resultate zu erhalten wurden die Kurven im Feldstärkenbereich 1×10^6 Volt/cm bis 2×10^6 Volt/cm durch

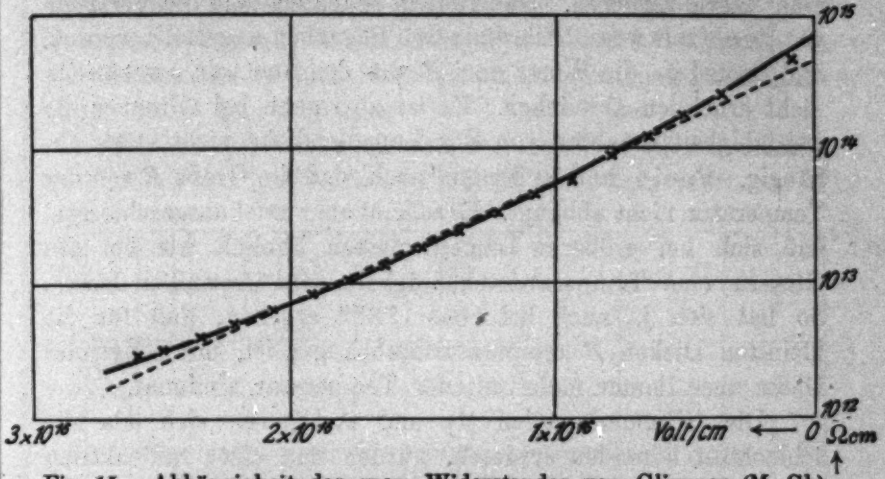


Fig. 15. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von Glimmer (M. Gl.) von der Feldstärke bei fallender Spannung.
Dicke: 0,0353 mm. Temperatur: 23°

Gerade ersetzt (gestrichelt gezeichnet) und die Konstanten dieser Geraden berechnet. Die erhaltenen Resultate zeigt Tab. 17.

Tabelle 17

Verschiedene Glimmersorten. Konstanten der Beziehung: $\log \varrho = A - BX$

Exemplar	Dicke	Temperatur	A	B
1	0,0347 mm	23°	5,36	1,44
2	0,0349 „	23°	3,52	1,16
M.-Gl.[1])	0,0353 „	23°	2,80	0,90
A II[2])	0,04 „	80°	5,08	1,02
Poole A	0,0173 mm	14°	3,14	1,19
Poole B	0,0115 „	13°	5,24	1,18

In die Tabelle sind auch die von Poole für zwei verschiedene Glimmersorten erhaltenen Resultate aufgenommen. (Poole berechnet allerdings seine Konstanten aus den Werten bei den tiefsten Feldstärken.) Es ist nun auffallend, daß für Glimmersorten ganz verschiedener Herkunft die absoluten Werte

1) Maschinenglimmer.
2) Afrikanischer Glimmer.

der Leitfähigkeit, gemessen durch die Konstanten A, um Größenordnungen verschieden sind, daß aber die Konstanten B, also die durch die hohen Feldstärken bedingte Widerstandsabnahme, nicht stark variieren. Dabei ist zu beachten, daß die Versuche von Poole mit wesentlich dünneren Plättchen angestellt wurden, und trotzdem die Werte von B von den von mir gemessenen nicht erheblich abweichen. Es ist also auch bei Glimmer die Leitfähigkeitszunahme von der Lamellendicke nicht stark abhängig. Poole fand außerdem noch, daß die Größe B von der Temperatur nicht abhängt. Es scheint aber nicht ausgeschlossen, daß sich bei größeren Lamellendicken ähnlich wie bei den Gläsern eine Temperaturabhängigkeit wird feststellen lassen. So hat sich ja auch bei Glas 18859 ergeben, daß für die kleinsten Dicken B temperaturunabhängig ist, mit steigender Dicke aber immer mehr mit der Temperatur abnimmt.

Die Glimmerlamellen (1) und A II, die sich als die schlechtest leitenden erwiesen, wurden nun einer radioaktiven Bestrahlung ausgesetzt. Der afrikanische Glimmer war bei Zimmertemperatur so schlecht leitend, daß mit der erreichbaren Meßgenauigkeit die Aufnahme einer Charakteristik nicht möglich war. Auch bei einer Temperatur von 80° C war die Leitfähigkeit in einem Felde von $1{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm nur dreifach so groß wie bei 18°. Es wäre daher möglich, daß die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur mit der Eigenleitfähigkeit des Glimmers nichts zu tun hat.

Die Glimmerplättchen waren mit Elektroden aus einem homogenen dichten Silberniederschlag belegt worden. Der Elektrodendurchmesser betrug 2 cm. Bei Glimmer 1 war über die Elektroden ein 8 μ starker Stanniolkreis geklebt; dieser fehlte bei Glimmer A II. Die Ionisationsversuche wurden nun in der Weise angestellt, daß auf ein Stanniolscheibchen von 1 cm Durchmesser nach der Kondensationsmethode von H. Pettersson[1]) Ra-Emanation durch Kühlung mit flüssiger Luft niedergeschlagen, nach Herstellung des Gleichgewichts die Emanation abgedampft und der Gehalt des Niederschlages an Ra C durch Messung der γ-Strahlung bestimmt wurde.[2]) Das

1) H. Pettersson, Wiener Berichte 132. S. 55. 1923.

2) Für die Herstellung der Präparate bin ich Hrn. M. Kindinger zu Dank verpflichtet.

aktivierte Scheibchen wurde nun auf die untere Elektrode des Glimmers angepreßt, dieser in den Apparat eingelegt und mit Paraffinöl überschichtet. Dadurch wurde eine Ionisation der Luft durch α-Strahlen ausgeschlossen. Da schließlich der Versuchsapparat aus dickem Hartgummi bestand, so hätte auch eine Ionisation der Luft nicht zu einem störenden Ionisationsstrom Anlaß geben können.

Mit Glimmer 1 wurden zwei Versuche bei einer Spannung von 6000 Volt, Feldstärke $1{,}7 \cdot 10^6$ Volt/cm ausgeführt, wobei

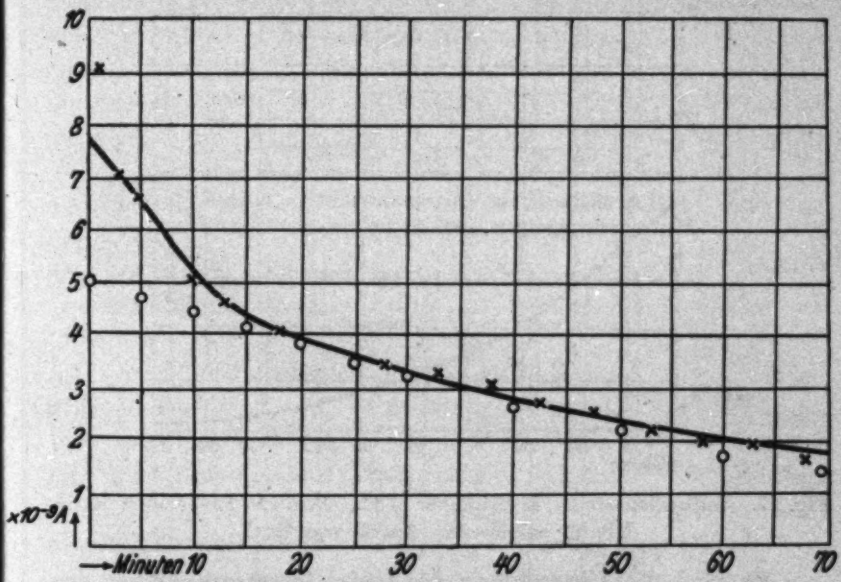


Fig. 16. Ionisationsstrom in Glimmer (1), erzeugt durch radioaktive Bestrahlung. Die ○ zeigen den Abfall von Ra C

die Ausgangsstärke des Präparats beidemal 60 Millicurie betrug und die aktive Elektrode positiv war. Die Versuchsergebnisse stimmen untereinander überein und sind durch Fig. 16 dargestellt.

Glimmer A II wurde mit einer Präparatstärke von 30 Millicurie bei positiver aktiver Elektrode (Fig. 16), ferner mit Präparatstärken von 11,1 (Fig. 17) und 75 Millicurie (Fig. 18) bei negativer aktiver Elektrode untersucht, wobei die angelegte Spannung stets 6000 Volt, die Feldstärke daher $1{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm betrug. Bei den ersten zwei Versuchen mit Glimmer A II war

das aktivierte Stanniolscheibchen unmittelbar auf den Silberniederschlag aufgedrückt, bei dem letzten dagegen unter Verwendung einer Stanniolzwischenlage von 8 μ Stärke. Dies geschah, um zu prüfen, welche Strahlenart für die Ionisation im Glimmer verantwortlich ist. Während die β- und γ-Strahlen durch 8 μ Stanniol nicht merklich geschwächt werden, setzt dieses die Intensität der α-Strahlen ganz erheblich herab. Die Figg. 17, 18, 19 zeigen den bei den Versuchen erhaltenen Ionisationseffekt.

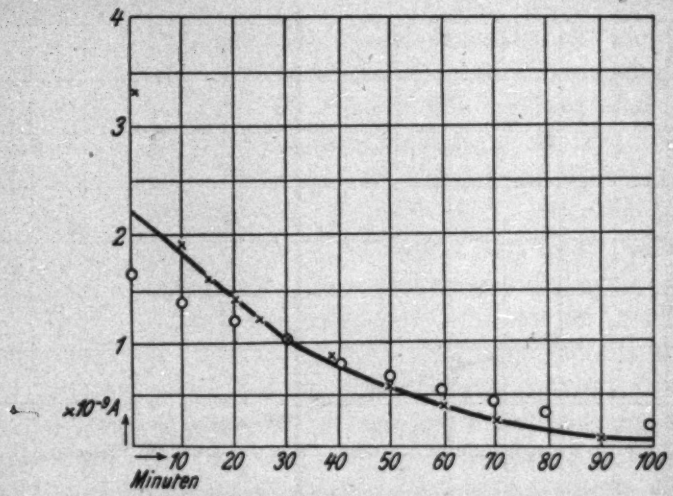


Fig. 17. Ionisationsstrom in Glimmer A II. Positive Elektroden aktiv. Die ○ zeigen den Abfall von Ra C

Es sind die Überschüsse des Ionisationsstromes über den normalen Leitungsstrom als Funktion der Zeit nach Anlegen der Spannung eingetragen. Man sieht, daß der Ionisationsstrom gemäß dem Absterben des Präparates allmählich abklingt. Ist die Stärke des Ionisationsstromes durch die Aktivität des Präparates an Ra C zur selben Zeit bedingt, dann muß die Abfallskurve des Ionisationsstromes mit der des Ra C übereinstimmen, die beiden Kurven müßten sich in ihrem ganzen Verlaufe decken, wenn man die Ordinaten für einen einzigen Zeitpunkt gleich macht. Die in die Figuren eingezeichneten Kreise zeigen die Abfallskurve von Ra C, wenn man zurzeit $t = 30$ Minuten nach Anlegen der Spannung die Ordinate mit der experimentell gefundenen zusammenfallen

läßt. Es zeigt sich bei fast allen Versuchen, daß die experimentelle Kurve zuerst wesentlich über der theoretischen liegt, nach längerer Zeit aber, wenn auch in geringerem Maße, das Gegenteil der Fall ist. Diese Abweichungen können verschiedene Ursachen haben. Die Messungen wurden 20 Minuten nach Entemanierung des radioaktiven Präparates begonnen. Das Ra A war also schon zum größten Teil zerfallen und man hat

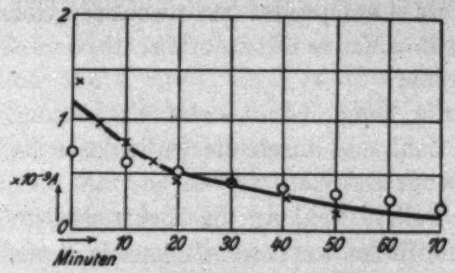


Fig. 18. Ionisationsstrom in Glimmer A II. Negative Elektrode aktiv.

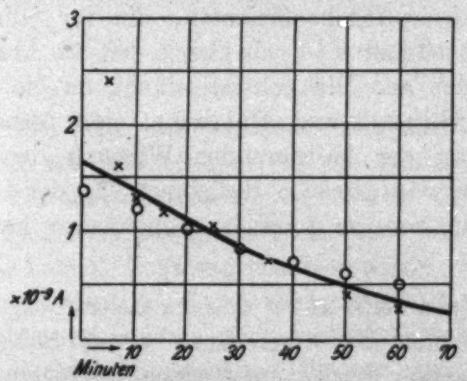


Fig. 19. Ionisationsstrom in Glimmer A II. Negative Elektrode aktiv. Die ○ zeigen den Abfall von Ra C

im wesentlichen nur die Strahlung von Ra C und Ra B zu berücksichtigen. Ra B stirbt aber rascher ab als Ra C. Haben also die von Ra B ausgesandten Strahlen gleichfalls Einfluß auf die Leitfähigkeit, dann muß der Ionisationsstrom rascher abfallen, als es dem Absterben von Ra C entspricht. Was aber speziell die große Abweichung zu Beginn der Messung betrifft, so ist zu beachten, daß auch ohne äußere Ionisatoren der Leitungsstrom durch den Glimmer zu Beginn des Einwirkens einer äußeren Spannung infolge Rückstandsbildung bzw. Aus-

bildung einer Raumladung wesentlich größer ist, als der sich nach etwa 5 Minuten einstellende konstante Dauerstrom. Ferner haben sich im Glimmer bereits vor Anlegen der Spannung infolge der radioaktiven Bestrahlung Ionen angesammelt, die eine Vergrößerung des Stromes zu Beginn hervorrufen. Bei Berücksichtigung dieser Umstände, die alle im gleichen Sinne wirken, rascherer Abfall des Ionisationsstromes als es dem Absterben von Ra C entspricht, kann wohl die Übereinstimmung der experimentellen Kurve mit der theoretischen als hinreichend betrachtet werden.

Um nun die Frage beantworten zu können, in welchem Verhältnis die Zahl der durch die radioaktive Bestrahlung ursprünglich erzeugten Ionen zu der Anzahl der Ionen steht, die durch das äußere Feld an die Elektroden geführt werden, müssen wir eine Reihe von vereinfachenden Annahmen treffen. Wir setzen für die Absorption der β- und γ-Strahlen im Glimmer ein exponentielles Absorptionsgesetz voraus und nehmen die Absorptionskoeffizienten, die für Glimmer nicht durchgehend bestimmt sind, als gleich den für Aluminium gemessenen Werten an. Dies scheint erlaubt, da die spezifischen Gewichte von Glimmer und Aluminium nahe übereinstimmen. Zur Berechnung der ionisierenden Wirkung der α-Strahlen ziehen wir die Geigersche Beziehung für die Ionisierungsstärke (Zahl der pro cm erzeugten Ionenpaare) heran:

$$q = \text{const}\,(R - x)^{-1/2}$$

wobei R die Reichweite und x den bereits zurückgelegten Weg bedeutet. Auf diese Weise berechnen wir die Schwächung der α-Strahlenionisation durch verschiedene Stanniolzwischenlagen. Als wichtigste Voraussetzung aber führen wir ein, daß die in einem festen Dielektrikum bestimmter Dicke durch radioaktive Bestrahlung erzeugte Ionenzahl mit der in einer Luftschicht erzeugten übereinstimmt, in der die Strahlung dieselbe Schwächung erfährt, wie im Dielektrikum.[1]) Es ist klar, daß man mit all diesen Annahmen nur eine grobe Näherung er-

1) Es soll die erzeugte Ionenzahl für verschiedene Dielektriks größenordnungsmäßig übereinstimmen und proportional der absorbierten Energie sein, unabhängig von der Frequenz der γ Strahlen bzw. der Geschwindigkeit der α- und β-Strahlen. Siehe hierzu: K. Kulenkampf, Ann. d. Phys. 79. S. 97 und 80. S. 261. 1926.

halten kann, andererseits kann man erwarten, wenigstens die richtige Größenordnung zu treffen.

Die Gesamtionenzahlen, die in Luft von den β- und γ-Strahlen des Ra B und Ra C im Gleichgewicht mit 1 g Radium gebildet werden, sind von H. G. Moseley und H. Robinson[1]) angegeben. Die Verteilung auf die einzelnen Strahlengattungen ist nach J. Szmidt[2]) für die γ-Strahlen möglich. Die relativen Ionisationen der β-Strahlen ergeben sich aus den Angaben von Moseley und Robinson[1]) über die Anzahl der ausgesandten β-Partikeln und den Werten, die Moseley[3]) für die Abhängigkeit der Ionisierungsstärke der β-Strahlen von ihrem Absorptionskoeffizienten in Aluminium angibt.[4])

Wir setzen nun die Ionenzahl, die durch die β- und γ-Strahlen im Glimmer erzeugt wird, proportional dem Bruchteil der Strahlung, der im Glimmer absorbiert wird. Da die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig erfolgt, müssen wir die Werte der Exponentialfunktion:

$$\Phi(\mu x) = e^{-\mu x} - \mu x \int_{\mu x}^{\infty} e^{-u} \frac{du}{u}$$

berechnen, wobei μ der Absorptionskoeffizient und x die Dicke der Glimmerplatte ist, und erhalten so die Zahl der Ionenpaare, die bei den gemachten Annahmen primär im Glimmer erzeugt werden. Dabei können wir die Dicke der zwischen Präparat und Glimmer befindlichen Stanniolzwischenlage vernachlässigen.

Um die Ionisation durch die α-Strahlen des Ra C berechnen zu können, müssen wir vor allem berücksichtigen, daß bei einigen Versuchen zwischen Glimmer und Präparat nur eine dünne Silberschicht von höchstens $2\,\mu$ Stärke sich befand, bei den anderen Versuchen aber außerdem noch eine Stanniolzwischenlage von etwa $8\,\mu$. Zur Berechnung der im Glimmer erfolgenden Ionisation verwenden wir folgende Daten: Die Gesamtzahl der α-Strahlen, die von der mit 1 g Radium im

1) H. G. Moseley u. H. Robinson, Phil. Mag. 28. S. 927. 1914.
2) J. Szmidt, Phil. Mag. 28. S. 527. 1914.
3) H. G. Moseley, Proc. Royal Soc. London 87. S. 245. 1912.
4) Bei der Berechnung ist die Wirkung der weichsten β-Strahlen von Ra B mit $\mu = 890\ \text{cm}^{-1}$ und den weichen γ-Strahlen von Ra B und Ra C, μ (Aluminium) = 230 bzw. 40 vernachlässigt.

Gleichgewicht stehenden Menge Ra C (1 Curie) ausgesandt wird, ist nach Lawson und Hess[1]) gleich $3{,}72 \cdot 10^{10}$, die Zahl der von einem α-Teilchen von Ra C in Luft erzeugten Ionenpaare $2{,}37 \cdot 10^5$.[2]) Die Reichweite in Luft bei 15° beträgt 6,94 cm. Das Luftäquivalent von Zinn ist nach Michl[3]) 0,220 cm für 1 μ Zinn, für Glimmer nach Lawson und Hess[4]) 0,196 cm.

Die Schwächung der Ionisation durch die Stanniolzwischenlage berechnen wir folgendermaßen:

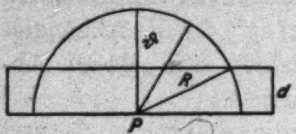


Fig. 20

Von der punktförmigen Strahlenquelle P werde eine Platte von der Dicke d aus einem Material, in dem die α-Strahlen eine Reichweite R haben, nach allen Richtungen durchstrahlt. Alle Strahlen, die unter einem Winkel ϑ, der größer ist als arc cos d/R, einfallen, verlaufen vollständig in der Platte, die übrigen durchdringen sie und können außerhalb ionisierende Wirkung hervorbringen. Ist y der Weg, den ein α-Strahl in der Platte (Stanniol), daher $R - y$ der Weg[5]), den er außerhalb (Glimmer) zurücklegt, dann ist die Zahl der von einem α-Teilchen im Glimmer gebildeten Ionenpaare nach der Geigerschen Beziehung

$$\int_y^R \text{const} \cdot (R - x)^{-1/2}\, dx = \frac{3}{2}\,\text{const} \cdot (R - y)^{3/2} = k_0 (R - y)^{3/2}$$

wobei $k_0 = \frac{3}{2} \cdot \text{const}$. Werden insgesamt N α-Teilchen nach allen Richtungen von P ausgesandt, also $N/2$ nach oben, so ergibt sich daher die Gesamtionisation J, die durch die Strahlung, welche die Platte passiert, erzeugt wird, durch die Integration:

$$\left\{\begin{aligned} J &= \frac{k_0 N}{2} \int_0^{\text{arc cos } d/R} (R - y)^{3/2} \sin\vartheta\, d\vartheta \\ &= \frac{k_0 N}{2} \int_0^{\text{arc cos } d/R} \left(R - \frac{d}{\cos\vartheta}\right) \sin\vartheta\, d\vartheta \left[y = \frac{d}{\cos\vartheta}\right] \end{aligned}\right.$$

1) R. W. Lawson und V. Hess, Wiener Berichte 117. S. 458. 1918.
2) St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität S. 490. 1916.
3) W. Michl, Wiener Berichte 120. S. 663. 1911.
4) R. W. Lawson und V. Hess, Wiener Berichte 117. S. 943. 1918.
5) Bzw. dessen Äquivalent.

Durch die Einführung der Variablen W mittels der Gleichung:

$$\frac{d}{\cos\vartheta} = R - W^3$$

wird daraus:

$$\frac{3}{2} k_0 N d \int_0^{\sqrt[3]{a^3 - d}} \frac{W^4}{(a^3 - W^3)^2} dW$$

wobei a^3 für R gesetzt wurde. Die Auswertung des Integrals ergibt schließlich:

$$\begin{cases} J = \frac{k_0 N}{2} \left\{ d \left[\frac{1}{3a} \ln \frac{(a-u)^3}{a^3 + au + u^3} \right.\right. \\ \left.\left. + \frac{2\sqrt{3}}{3a} \left(\text{arctg} \frac{2u + a}{a\sqrt{3}} - \text{arctg} \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right] + u^2 \right\} \end{cases}$$

worin $a = \sqrt[3]{R}$ und $u = \sqrt[3]{R - d} = \sqrt[3]{a^3 - d}$ bedeutet.

Da nach der Geigerschen Beziehung die Gesamtzahl der von einem α-Teilchen gebildeten Ionen gleich ist $k_0 R^{3/2}$ und diese für Ra C $2{,}37 \cdot 10^5$ beträgt, so wird k_0 für Luft $6{,}76 \cdot 10^4$, für Stanniol daher wegen der geringeren Reichweite $1{,}10 \cdot 17^7$. Während ohne Stanniolzwischenlage 50 Proz. der Ionisationswirkung der α-Strahlen im Glimmer erfolgen sollte, wird diese durch Folien von den Dicken 1, 2, 8, 10, 20 μ auf bzw. 44, 40,5 24, 20, 6 Proz. herabgesetzt.

Als Ergebnis dieser Überlegungen erhalten wir für den gesamten Ionisationsstrom (gemessen in Ampere), der durch die Strahlen des aktiven Niederschlages von Radium (ohne Ra A) im Falle der Sättigung nach unseren Annahmen im Glimmer erzeugt werden sollte, für 1 Millicurie (Gleichgewichtsmenge zu einem Milligramm Radium) die Werte der folgenden Tabelle.

Tabelle 18

Sättigungsströme, bezogen auf 1 Millicurie

Dicke mm	Ra B		Ra C		
	β	γ	α	β	γ
0,035	$1{,}47 \cdot 10^{-8}$ A.	$1{,}18 \cdot 10^{-10}$ A.	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$ A.	$1{,}16 \cdot 10^{-8}$ A.	$2{,}7 \cdot 10^{-10}$ A.
0,040	$1{,}57 \cdot 10^{-8}$ „	$1{,}17 \cdot 10^{-10}$ „	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$ „	$1{,}29 \cdot 10^{-8}$ „	$3{,}6 \cdot 10^{-10}$ „

Der Ionisationsstrom der α-Strahlen soll weiter durch Stanniolfolien in der früher angegebenen Weise geschwächt

werden, während die Schwächung der durchdringenden Strahlung zu vernachlässigen ist.

In der untenstehenden Tabelle sind die Beträge des Ionisationsstromes bei den verschiedenen Versuchen 30 Min. nach Anlegen der äußeren Spannung, 50 Min. nachdem die Emanation entfernt wurde, bezogen auf ein Millicurie Ausgangsaktivität, daneben die berechneten Sättigungsströme unter Berücksichtigung des mittlerweile erfolgten Abfalls der Aktivität von Ra B auf 31 Proz., von Ra C auf 60 Proz. angegeben.

Tabelle 19

Versuchsnummer	Versuchs-Exempl.	Stanniolzwischenlage	Stromstärke (beob.)	Sättigungsströme (ber.)		
				α	β	γ
1	1	10 μ	$5{,}5 \cdot 10^{-11}$ A.	$1{,}68 \cdot 10^{-7}$ A.	$1{,}15 \cdot 10^{-8}$ A.	$1{,}97 \cdot 10^{-10}$ A.
2	A II	2 μ	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$ „	$3{,}69 \cdot 10^{-7}$ „	$1{,}26 \cdot 10^{-8}$ „	$2{,}56 \cdot 10^{-10}$ „
3	A II	2 μ	$3{,}15 \cdot 10^{-11}$ „	$3{,}69 \cdot 10^{-7}$ „	$1{,}26 \cdot 10^{-8}$ „	$2{,}56 \cdot 10^{-10}$ „
4	A II	10 μ	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$ „	$1{,}68 \cdot 10^{-7}$ „	$1{,}26 \cdot 10^{-8}$ „	$2{,}56 \cdot 10^{-10}$ „

Der Tabelle entnehmen wir, daß der im Glimmer 1 bei einer Feldstärke von $1{,}7 \cdot 10^6$ Volt/cm gemessene Ionisationsstrom nur einen ganz geringen Bruchteil des berechneten Sättigungsstromes beträgt und zwar werden höchstens 0,033 Proz., der durch die α-Strahlen allein erzeugten Ionen 0,480 Proz. der durch die β-Strahlen bzw. 28 Proz. der durch die γ-Strahlen erzeugten Ionen durch das Feld an die Elektroden geführt. Bei den Versuchen war die Anode aktiv.

Der erste Versuch mit Glimmer A II wurde gleichfalls mit aktiver Anode, die letzten beiden mit aktiver Kathode ausgeführt; obwohl bei aktiver Anode die α-Strahlen die Kathode überhaupt nicht erreichen, bei aktiver Kathode dagegen bereits ein erheblicher Bruchteil der α-Strahlenionisation in nächster Nähe der Kathode erfolgt, stimmen die gemessenen Ionisationsströme überein; der Abweichung von 10 Proz. können wir wegen der vorhandenen Fehlerquellen kein Gewicht beilegen. Der vierte Versuch zeigt einen wesentlich geringeren Ionisationstrom; hier mußten aber die Becquerelstrahlen außer der Silberschicht (die wir äquivalent zu 2 μ Stanniol angenommen haben) noch 8 μ Zinnfolie passieren. Wir sehen, daß der gemessene Ionisationsstrom sogar noch stärker ge-

schwächt wird, als wir es durch Anwendung der Geigerschen Beziehung auf die Absorption der α-Strahlen in Zinnfolie berechnet haben. Der Versuch zeigt also, daß die beobachteten Ionisationsströme in Glimmer im wesentlichen auf die α-Bestrahlung zurückzuführen sind, und zwar war bei Glimmer A II der Ionisationsstrom etwa 5 mal kleiner als bei Glimmer 1. Dazu ist zu bemerken, daß die scheinbare Leitfähigkeit von Glimmer A II bei einer Feldstärke von $1{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm etwa 10 mal kleiner ist als die von Glimmer 1 bei einer Feldstärke vom $1{,}7 \cdot 10^6$ Volt/cm, daß ferner die Leitfähigkeit von Glimmer A II bei der verwendeten Feldstärke etwa 40fach, die von Glimmer 1 etwa 250mal so groß ist als bei niederen Feldstärken.

Die vorliegenden Versuche ergeben also eine deutliche Beeinflussung der Leitfähigkeit von Glimmer durch starke radioaktive Präparate; die Leitfähigkeitserhöhung ist von der Stromrichtung unabhängig. Ferner ergibt sich, daß in der komplexen Strahlung von Ra B und Ra C in der verwendeten Anordnung vor allem die α-Strahlen wirksam sind. Der beachtete Ionisationsstrom in einem Felde von $1{,}5$—$1{,}7 \cdot 10^6$ Volt/cm ist größenordnungsmäßig etwa $10^3 - 10^4$mal kleiner als der Sättigungsstrom in Luft. Über die Wirkung der β- und γ-Strahlen läßt sich nach dem Versuche nur sagen, daß auch diese im Vergleiche zu der Ionisation in Luft jedenfalls sehr klein ist, quantitative Angaben lassen sich aber nicht machen.

Für die Ionisationswirkung von α-Strahlen in festen Dielektriken hat Greinacher[1]) bei Feldstärken bis etwa 10^5 Volt/cm festgestellt, daß diese viele millionenmal schwächer sei als in Luft. Dies läßt sich nach der von G. Jaffé[2]) ausgearbeiteten Theorie der „Ionisation in Kolonnen“ durch die geringe Ionenbeweglichkeit und die rasche Wiedervereinigung der in einer „Kolonne“ längs der Bahn des α-Strahls im festen Dielektrikum gebildeten Ionen erklären. Nach den Angaben von Greinacher kommt erst auf etwa 10—100 α-Teilchen ein Ion, das an die Elektroden geführt wird. Die von mir beobachtete Ionisation ist zwar auch klein, aber doch um

1) H. Greinacher, Le Radium 6. S. 291. 1909.
2) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 42. S. 303. 1913.

Größenordnungen stärker als bei Greinacher. So gelangen bei Glimmer 1 pro α-Teilchen etwa 80 (einwertige) Ionen, bei Glimmer A II etwa 16 Ionen an die Elektroden. Dafür kann einerseits die wesentlich höhere Feldstärke verantwortlich sein, indem dadurch mehr Ionen der „anfänglichen Wiedervereinigung" entrissen werden. Anderseits muß man auch annehmen, daß dieselben Ursachen, die die Erhöhung der Eigenleitfähigkeit von Dielektriken bei hohen Feldstärken bedingen, auch die Wirkung der durch radioaktive Bestrahlung erzeugten Ionen entsprechend verstärken.

Daß aber die durch Bestrahlung erzeugten Elektronen und Ionen im Innern des Dielektrikums durch Stoß neue Elektronen bilden, müssen wir nach den vorliegenden Versuchen ausschließen.

Der gemessene Ionisationsstrom beträgt nur einen ganz geringen Bruchteil des Sättigungsstromes. Nehmen wir überdies noch Stoßionisation an, dann müßten wir die Zahl der der anfänglichen Wiedervereinigung entrissenen Ionen noch weiter reduzieren und sie erst nachher wieder durch Stoß neue Elektronen und Ionen erzeugen lassen. Ein solcher Vorgang hat kaum viel Wahrscheinlichkeit für sich. Ganz unvereinbar mit der Annahme der Stoßionisation ist aber die Unabhängigkeit des gemessenen Stromes von der Stromrichtung. Denn da die Dicke des Glimmers 0,04 mm betrug, in einer Schichtdicke von 0,02 mm aber bereits etwa 90 Proz. der Gesamtwirkung der α-Strahlen erfolgt, so wäre bei aktiver Kathode ein wesentlich größerer Effekt zu erwarten gewesen. Es bliebe noch der Ausweg, die Stoßionisation im Innern des Dielektrikums auszuschließen und sie nur in nächster Nähe der Elektroden anzunehmen. Dies könnte auch aus dem Grunde wahrscheinlich erscheinen, weil man an den Elektroden eine erhebliche Feldverstärkung annehmen darf. Wegen der Unabhängigkeit des Stromes von der Richtung müßte man das Feld an der Anode verantwortlich machen, weil ja bei aktiver Anode überhaupt keine α-Strahlen bis zur Kathode gelangen. Dann wäre aber wiederum bei aktiver Anode ein größerer Strom zu erwarten als bei aktiver Kathode, da das starke Feld auch mehr Ionen der anfänglichen Wiedervereinigung entreißen müßte. Es scheint also kein Anhaltspunkt gegeben, daß bei mittleren

Feldstärken von der Größenordnung 10^6 Volt/cm im Glimmer und wahrscheinlich auch in anderen festen Dielektriken Stoßionisation auftritt, und man wird nach anderen Gründen für die Leitfähigkeitszunahme in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken suchen müssen.

III. Versuche mit Gips

Aus einem klaren durchsichtigen Gipskristall, Fundort Sizilien, wurden dünne planparallele Plättchen abgespalten und mit Stanniolelektroden belegt, die mit sehr verdünnter Gummilösung angeklebt wurden. Eine Versilberung ist wegen der Löslichkeit von Gips unmöglich. Die Dicke der Plättchen variierte von etwa 0,15—0,30 mm. Wegen der sehr geringen Leitfähigkeit wurden die Versuche bei 90° C ausgeführt. Die mittlere Feldstärke konnte nicht über höchstens $3 \cdot 10^5$ Volt/cm gesteigert werden, da sonst die Plättchen durchschlagen wurden. Auch bei tiefen Feldstärken ereignete sich häufig ein Durchschlag. Der Durchschlag erfolgte dabei nicht plötzlich, sondern bei Annäherung an die Durchbruchsspannung trat bei konstanter Spannung ein spontanes unaufhörliches Ansteigen des Leitungsstromes ein, das immer rascher vor sich ging, bis schließlich der Durchbruch erfolgte. Durch rechtzeitiges Abschalten der Spannung konnte der Durchschlag verhindert werden. Es war dann aber auch bei niederen Feldstärken die Leitfähigkeit ganz wesentlich höher als früher, allerdings nur dann, wenn man den Strom in derselben Richtung wie bei der hohen Spannung durchschickte. Wurde die Stromrichtung kommutiert, dann ergaben sich wieder die ursprünglichen Werte der Leitfähigkeit. Dasselbe trat auch ein, wenn man den Strom bei hoher Spannung eine Zeitlang anwachen ließ und dann dieselbe Spannung in entgegengesetzter Richtung anlegte. Dann ging anfänglich wieder ein verhältnismäßig kleiner Strom durch, der erst allmählich neuerlich anzusteigen begann. Die auf diese Weise erreichbaren Ventilwirkungen waren noch wesentlich stärker als bei Glas 16888, sie erschwerten daher erheblich die Messung. Es läßt sich aber doch neben dieser, wenn man so sagen will, irrevisiblen Leitfähigkeitserhöhung bei hohen Feldstärken eine „reversible", ähnlich wie bei den früher untersuchten Materialien feststellen; der Leitungsstrom

war nämlich auch dann nach Anlegung einer höheren Spannung wesentlich größer als es dem Ohmschen Gesetz entsprechen würde, wenn noch keine spontane Steigerung der Stromes mit der Zeit eingetreten war. Die Leitfähigkeit steigt dabei bei

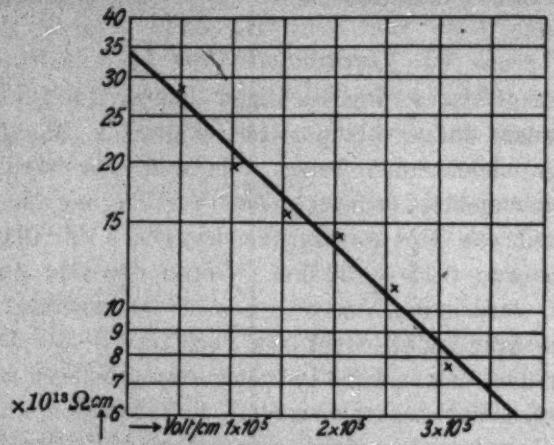


Fig. 21. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Feldstärke bei einem Gipskristall. Dicke: 0,196 mm. Temperatur: 90°

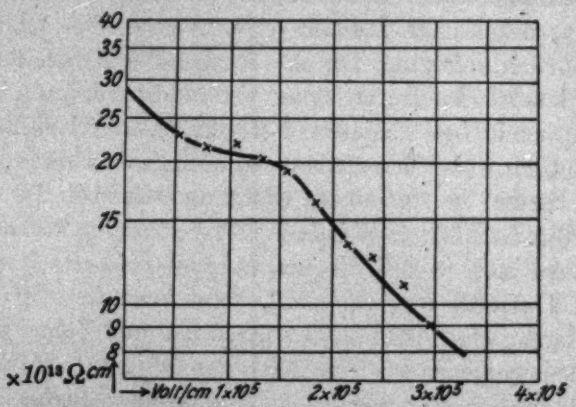


Fig. 22. Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Feldstärke bei einem Gipskristall. Dicke: 0,186 mm. Temperatur: 90°

allen Versuchen viel rascher an als bei Glas und Glimmer. Einige Versuchsergebnisse lassen sich ziemlich gut durch die Poolesche Beziehung wiedergeben, so der durch Fig. 21 dargestellte. Andere Kurven zeigen seltsame Krümmungen (Fig. 22).

Immer aber findet man, daß die scheinbare Leitfähigkeit mit wachsender Feldstärke zunimmt. Wegen des eigenartigen Verhaltens des Materiales — schon von Curie[1]) wurde das Verhalten von Gips bei Stromdurchgang als „bizarr" bezeichnet, — können aber die bisherigen Versuche nur als vorläufige betrachtet werden.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die mitgeteilten Versuche haben im wesentlichen folgendes ergeben: Sämtliche untersuchten festen Dielektrika und zwar Glas, Glimmer und Gips, ferner die von Poole außerdem noch untersuchten organischen Dielektrika Schellack und Celluloid und der von A. Gabler[2]) untersuchte Idonit zeigen bei hohen Spannungen eine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit, die sich in ihrer Abhängigkeit von der mittleren Feldstärke (Spannung, Plattendicke) in einem weiten Bereiche gut durch die von Poole aufgestellte Beziehung:

$$\Lambda = \Lambda_0 e^{\beta X}$$

darstellen läßt, wobei X die Feldstärke, Λ_0 und β Konstanten bedeuten.[3])

Hierbei ist auffallend, daß für verschiedene Glas- und Glimmersorten zwar die Werte Λ_0 um viele Größenordnungen verschieden sind, die Größen β aber nur verhältnismäßig wenig, etwa zwischen $1/\log e$ und $1{,}5/\log e$ variieren (wobei die Feldstärke in 10^6 Volt/cm gemessen ist). Für die anorganischen Dielektrika kann dabei bei niederen Feldstärken mit ziemlicher Sicherheit rein elektrolytische Leitung angenommen werden und auch bei den organischen Substanzen wird man diese wohl voraussetzen dürfen.

Die Poolesche Beziehung stellt zwar für einen Feldstärkenbereich bis zu 10^6 Volt/cm eine gute Näherung dar, bei Glimmer aber, bei dem allein die Feldstärke über wesent-

---

1) J. Curie, Ann. chim. Physique 18. S. 203. 1889.

2) A. Gabler, Archiv f. Elektrot. 14. S. 406. 1925.

3) Für Hartgummi gilt allerdings nach Gabler ein wesentlich anderes Gesetz, hier sind aber die Erscheinungen nicht reversibel, da der Strom bei fallender Spannung wesentlich höhere Werte annimmt, als bei steigender. Man hat es also offenbar mit einer dauernden Veränderung infolge der Einwirkung der äußeren Spannung zu tun.

liche größere Intervalle ausgedehnt werden konnte, zeigen sich systematische Abweichungen. Man wird daher vermuten können, daß die Exponentialabhängigkeit zwar eine Ursache der Leitfähigkeitserhöhung richtig erfaßt, daß daneben aber auch andere Umstände für das Verhalten bei hohen Feldstärken maßgebend sind. Die Leitfähigkeitszunahme ist bei Glas nicht nur von der mittleren Feldstärke allein abhängig, sie zeigt vielmehr eine wenn auch nicht sehr erhebliche Abhängigkeit von der Plattendicke, und zwar ist sie bei der größeren Plattenstärke kleiner. Die übrigen Dielektrika wurden in dieser Richtung nicht systematisch untersucht, beim Vergleiche der Versuche von Poole mit Glimmer mit den von mir durchgeführten ergibt sich aber, daß auch hier die Abhängigkeit von der Plattendicke keine große ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit läßt sich bei Glas auch bei hohen Feldstärken durch die Beziehung von Rasch und Hinrichsen:

$$\Lambda_T = \Lambda_\infty e^{-\frac{\beta'}{T}}$$

gut darstellen, wobei aber nicht nur Λ_∞, sondern auch β' von der angewandten Feldstärke abhängig ist. Es zeigt sich, daß β' im allgemeinen mit wachsender Feldstärke abnimmt, bei höherer Temperatur also die Leitfähigkeit sich weniger stark mit der Feldstärke ändert. Zu einer formelmäßigen Darstellung der Feldstärkenabhängigkeit der Konstanten Λ_∞ und β' reichen aber die vorliegenden Versuche nicht aus; es scheint aber auch hier die Plattendicke eine Rolle zu spielen, und zwar in dem Sinne, daß bei gleichem Verhältnis von Spannung/Dicke β' mit steigender Temperatur stärker abnimmt. Für Glimmer wurde von Poole[1]) eine andere Art des Zusammenhangs der Leitfähigkeit mit der Temperatur festgestellt, er fand, daß sich Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit in der Beziehung $\Lambda = \Lambda_0 e^{\beta X} T^n$ vereinigen lassen. Eine solche Darstellung scheint aber für die übrigen Dielektriken nicht hinreichend.

Bei einer Glassorte trat ferner nach längerem Stromdurchgang eine deutliche Ventilwirkung auf, deren Sinn von

1) Phil. Mag. 34. S. 195. 1917.

dem angewandten Elektrodenmaterial abhing. Ähnliche Erscheinungen zeigten sich auch bei Gips.

Als eine andere charakteristische Eigentümlichkeit ist das Auftreten von hohen Gegenspannungen zu erwähnen, die von Joffé a. a. O., Gudden und Pohl[1]) an Kristallen, von mir an Glas festgestellt wurde (bei Glimmer ist der Nachweis wegen der geringen Leitfähigkeit unsicher, aber auch hier ergeben sich Hinweise), und die durch die Ausbildung von Raumladungen an den Elektroden zu erklären sind. Dadurch wird das Feld an den Elektroden verstärkt, im Innern des Dielektrikums dagegen herabgesetzt.

Es zeigen sich also eine ganze Reihe von Eigentümlichkeiten, deren Zusammenhang sicher sehr verwickelt ist, und man kann bei der Lückenhaftigkeit des bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterials nicht erwarten, schon jetzt eine vollständig befriedigende Erklärung für alle Beobachtungen zu finden.

Die Versuche ergeben aber doch schon einige Hinweise, in welcher Richtung eine Deutung der beobachteten Erscheinungen zu suchen sein wird, und sie ermöglichen es auch, einige der bis jetzt geäußerten Vermutungen als unzureichend auszuschließen.

Vor allem hat sich bei sämtlichen Versuchen ergeben, daß die Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken proportional der Leitfähigkeit des Materials bei niederen Feldstärken ist, daß also nur eine Darstellung der Abhängigkeit von der mittleren Feldstärke in der Form:

$$\Delta = \Delta_0 \times f(X)$$

den Tatsachen gerecht werden kann, ein Ansatz:

$$\Delta = \Delta_0 + f(X)$$

aber unzulässig ist. Wenn sich nämlich bei zwei verschiedenen Glimmersorten die Leitfähigkeiten bei niederen Feldstärken etwa so wie 1 : 1000 verhalten, so wird dieses Verhältnis auch näherungsweise bei Feldstärken bestehen, bei denen die Leitfähigkeit auf den tausendfachen Betrag der Ausgangsleitfähigkeit angestiegen ist. In ähnlicher Weise kann durch Temperaturerhöhung die Leitfähigkeit eines Materials ganz erheblich

1) Vgl. z. B. B. Gudden, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. III. S. 116. 1924.

vergrößert werden, das Verhältnis der Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ist aber für Glimmer nach Poole von der Feldstärke völlig unabhängig und auch für Glas ergab sich nur eine geringe Abhängigkeit.

Eine Theorie also, die die Leitfähigkeitserhöhung auf die Bildung von neuen Elektrizitätsträgern im Dielektrikum durch das hohe Feld zurückführt, *muß diese Erzeugung in Zusammenhang bringen mit den auch bei normalen Verhältnissen vorhandenen Ionen*, da ja die Leitfähigkeit bei niederen Feldstärken im wesentlichen elektrolytisch ist. Es wurden nun bisher zwei Vermutungen geäußert, die die Leitfähigkeitserhöhung auf Abspaltung von Elektronen durch das hohe Feld zurückzuführen versuchten. Schon in seiner Arbeit aus dem Jahre 1916 diskutierte Poole die Annahme, daß im Dielektrikum zwar nicht ganz freie aber doch nur schwach gebundene Elektronen vorhanden seien. Von dem Felde würden nun alle Elektronen in Freiheit gesetzt, die auf einer Distanz von atomarer Größenordnung so viel Energie durch das Feld gewinnen könnten, als zur Ablösung aus dem Atomverband genügt. Poole nahm nun weiter für die Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten das Maxwellsche Verteilungsgesetz an und würde auf diese Weise eine exponentielle Abhängigkeit des Stromes von der mittleren Feldstärke erhalten. Die Annahme einer Maxwellschen Verteilung hätte aber eine starke Temperaturabhängigkeit der Konstanten β in der Beziehung:

$$\Delta = \Delta_0 e^{\beta x}$$

zur Folge gehabt. Diese Folgerung bestätigte sich aber nicht und Poole verwarf daher in einer späteren Arbeit seine Hypothese, ohne dafür eine neue aufzustellen. Da aber die Annahme einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung von gebundenen Elektronen unwahrscheinlich ist, so wäre aus der Nichtbestätigung der Temperaturabhängigkeit von β allein nicht auf die Unzulässigkeit der ersten Voraussetzung von Poole zu schließen. Es scheint aber kein Weg ersichtlich, wie auf Grund dieser Annahme die Proportionalität mit der elektrolytischen Leitfähigkeit erklärt werden könnte, und sie ist daher wie jede andere Annahme, die mit der unmittelbaren Aufspaltung von Atomen arbeitet, die bei niederen Feldstärken am Stromdurchgang nicht beteiligt sind, auszuschließen.

Auf einen anderen Erklärungsversuch haben wir schon früher hingewiesen. Es ist die Annahme eine Stoßionisation im Innern des festen Dielektrikums von Günther-Schulze.[1]) Dabei wäre das Vorhandensein von freien Elektronen, speziell im Glase, Voraussetzung, die bei hohen Feldstärken auf ihrem ganzen Wege durchs Dielektrikum durch Stoß neue Elektronen (und Ionen) abzuspalten vermögen. Günther-Schulze diskutiert dabei zwei Annahmen, daß nämlich die primär vorhandenen freien Elektronen entweder nur an der Kathode entstehen oder im ganzen Volumen des Dielektrikums verteilt sind. Wir haben schon früher dargelegt, daß eine Stoßionisation im Innern des Dielektrikums mit den Versuchsergebnissen nicht vereinbar ist. Es zeigt sich hier aber eine neuerliche Schwierigkeit einer derartigen Annahme; denn um die Proportionalität mit der elektrolytischen Leitfähigkeit zu erklären, müßte man die Zahl der freien Elektronen noch durch eine Zusatzhypothese mit der Zahl der vorhandenen Ionen verknüpfen. Für das Vorhandensein von freien Elektronen im Innern von Glas und ähnlich leitenden Dielektriken könnte man sich vielleicht nach Le Blanc und Kerschbaum[2]) das Bild machen, daß auch bei niederen Feldstärken die Elektrizitätsleitung durch Glas in einem Wandern der Natriumionen nach der einen Richtung und einem Abwandern von Elektronen nach der anderen Richtung besteht. Auf diese Weise könnte eine Proportionalität mit der Ausgangsleitfähigkeit erklärt werden. Mit dem Entstehen von freien Elektronen an der *Kathode* scheint aber eine solche bei Annahme von Stoßionisation unvereinbar. Denn man müßte die Auslösung von Elektronen mit dem Antreffen von Kationen an der Kathode in Zusammenhang bringen, und da jedes Elektron durch Stoß eine große Zahl von neuen Elektronen und Kationen bilden müßte, so würde hier sowie bei der selbständigen Entladung in Gasen der Strom schließlich von der Ausgangsleitfähigkeit unabhängig werden. Wegen des experimentell gefundenen Zusammenhanges mit der Plattendicke bliebe schließlich nur die Möglichkeit, daß die primären Elektronen zwar

1) a. a. O.

2) Le Blanc u. Kerschbaum, Ztschr. f. phys. Chem. 72. S. 468. 1910.

im Innern des Dielektrikums entstehen, aber nur in den starken Feldern an den Elektroden zu ionisieren vermögen, so wie ich es versuchsweise[1]) angedeutet habe. Aber auch dies scheint nicht der Fall zu sein, wenn man die experimentell gefundene Unabhängigkeit des durch radioaktive Bestrahlung hervorgerufenen Ionisationsstromes von der Stromrichtung berücksichtigt.

Eine andere Art der Erklärung habe ich in einer früheren Arbeit[2]) versucht und angenommen, daß bei niederen Feldstärken die stationäre Stromstärke wesentlich durch das Auftreten von hohen Gegenspannungen begrenzt ist, die aber langsamer als die angelegte Spannung ansteigen. Dies hätte eine Vergrößerung der scheinbaren Leitfähigkeit mit zunehmender Spannung zur Folge. Auch Rebbeck, Ferguson und Mulligan[3]) nehmen derartige Polarisationserscheinungen als wesentlich für das Verhalten von Glas bei niederen Temperaturen an. Zu einer quantitativen Erklärung der großen Leitfähigkeitserhöhung bei hohen Feldstärken, die auch bei Glas, wenn man durch geeignete Elektrodenanordnung einen vorzeitigen Durchschlag ausschließt beträchtlich die für niedere Spannung gefundene Leitfähigkeit übersteigen kann, reicht aber diese Erklärung nicht aus, wenn auch die Gegenspannungen bei hohen Feldstärken sicherlich eine große Rolle spielen.

Die bisher gegebenen Erklärungsversuche sind also zum Teil mit den Experimenten im direkten Widerspruch oder doch nicht ausreichend, um die Beobachtungsergebnisse zu erklären. Vielleicht können aber die folgenden Überlegungen dazu dienen, zumindest den Weg zu zeigen, auf dem schließlich eine ausreichende Erklärung gefunden werden kann.

Für die Leitfähigkeit hat sich die Beziehung ergeben:

$$\Lambda = \Lambda_0 e^{\beta X}$$

oder allgemeiner

$$\Lambda = \Lambda_0 f(X)$$

wobei X die mittlere Feldstärke, d. h. Spannung durch Elek-

1) a. a. O. S. 594.

2) Ann. d. Phys. 74. S. 106. 1924.

3) J. W. Rebbeck, J. B. Ferguson u. Mulligan, Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. S. 329. 1925.

trodenabstand bedeutet. Von dieser ist die tatsächlich an irgendeiner Stelle des Dielektrikums herrschende Feldstärke E zu unterscheiden, die vor allem an den Elektroden wesentlich größer ist als X. Sehen wir aber der Einfachheit halber von der Feldverzerrung ab, dann ergibt sich die Stromdichte zu J:

$$(X\,\Delta_0)\cdot f(X).$$

Für rein elektrolytische Leitung, wie wir es bei niederen Feldstärken voraussetzen dürfen, ist Δ_0 einfach proportional dem Produkt aus der Zahl N_0 der dissoziierten Ionen in der Volumeneinheit und der Summe der Ionenbeweglichkeiten $U_0 + V_0$. Für Glas und ähnlich leitende Substanzen ist dabei die Beweglichkeit V_0 des Anions gleich Null, die Stromdichte wird also schließlich:

$$J = \varepsilon X \cdot N_0 \cdot U_0 f(X) \quad (\varepsilon = \text{Ionenladung}).$$

Daraus ergeben sich zwei wesentlich verschiedene Möglichkeiten. Nämlich 1. die Leitfähigkeit ist auch bei hohen Feldstärken rein elektrolytisch, die Ionenbeweglichkeit U ist aber eine Funktion der mittleren Feldstärke und steigt mit ihr nach der Beziehung an:

$$U = U_0 f(X).$$

2. Die Ionenbeweglichkeit ist von der Feldstärke unabhängig, jedes wandernde Ion bewirkt aber direkt oder indirekt die Entstehung von neuen Elektrizitätsträgern und zwar derart, daß die Menge der für den Stromdurchgang verfügbaren Ladungen im Verhältnis $1 : f(X)$ vergrößert wird. Die Entstehung der neuen Elektrizitätsträger kann hierbei entweder im Innern des Dielektrikums oder an den Elektroden vor sich gehen. In dem einen Falle müssen stets positive und negative Ionen (Elektronen) in gleicher Anzahl entstehen, die Leitung daher weiter elektrolytisch bleiben. Wir müssen sogar annehmen, daß die neu entstandenen positiven Ionen mit den schon ursprünglich im Dielektrikum vorhandenen gleichartig sind, denn sonst wäre die Proportionalität mit der Ausgangsleitfähigkeit schwer verständlich.

Andererseits könnte man auch die Bildung von neuen Elektrizitätsträgern an die Elektroden verlegen und da käme wohl nur die Auslösung von Elektronen an der Kathode in Betracht, die dann in das Dielektrikum eintreten können. Man

müßte annehmen, daß bei hohen mittleren Feldstärken, wobei die Feldstärke an der Kathode die mittlere um Größenordnungen übersteigt, jedes auf die Kathode auftreffende Kation den Austritt von $f(X)$ Elektronen zur Folge hat, die dann als freie Elektronen das Dielektrikum durchwandern.

Für die Konstanten der Funktion $f(X)$ wird in jedem Falle wesentlich der Verlauf des Potentialgefälles im Dielektrikum maßgebend sein, und da dieses bei gleicher mittlerer Feldstärke in verschieden dicken Platten nicht übereinstimmen muß, wäre so ein Einfluß der Plattendicke auf die scheinbare Leitfähigkeit verständlich.

Ein Ansteigen der Beweglichkeit mit der Feldstärke scheint nicht sehr wahrscheinlich. In flüssigen Elektrolyten konnte Max Wien[1]) die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bis zu Feldstärken von 10^6 Volt/cm bestätigen, wobei die Ionen Schnellzugsgeschwindigkeiten erreichen. Speziell Glas ist aber wegen des vollkommenen Fehlens einer Kristallstruktur[2]) nichts anderes als eine Flüssigkeit von großer innerer Reinung. Die Wanderungsgeschwindigkeiten sind aber wegen der großen Zähigkeit so gering, daß die Gründe, die Max Wien für eine mögliche Abweichung vom Ohmschen Gesetze anführt, hier in Fortfall kämen. Ferner kann durch Temperaturerhöhung die Leitfähigkeit und damit auch die Beweglichkeit wesentlich erhöht werden, ohne daß sich $f(X)$ beträchtlich ändert. Die Feldstärke würde also unabhängig von dem Absolutwerte der Beweglichkeit stets die gleiche perzentuelle Beweglichkeitsvergrößerung bewirken. Schließlich wäre bei einer starken Beweglichkeitsvergrößerung sogar früher Sättigung, also Feldstärkenunabhängigkeit des Stromes zu erwarten, wie sie bei schlecht leitenden Flüssigkeiten an den durch radioaktive Bestrahlung erzeugten Ionisationsströmen schon bei viel geringeren Feldstärken beobachtet wird und wofür auch bei Quarz von Schaposchnikoff[3]) in Feldern von 10^4—10^5 Volt/cm Anzeichen gefunden hat.

---

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 161. 1924.

2) Seljakoff, Strontiusky u. Krasnikoff, Revue d'optique 4. S. 546. 1925; Ztschr. f. Phys. 33. S. 53. 1925.

3) Nach A. Joffé, a. a. O. S. 48.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten scheint aber durch Überprüfung des Faradayschen Gesetzes gegeben. Läßt sich seine Gültigkeit auch bei hohen Feldstärken bestätigen, dann wäre die Leitfähigkeitserhöhung durch Beweglichkeitsvergrößerung oder durch Bildung von Elektronen und Ionen im Innern des Dielektrikums zu erklären. Ergibt sich aber, und Versuche von H. H. Poole an Glas[1]) scheinen dafür zu sprechen, daß bei hohen Feldstärken Elektronenleitung überwiegt, dann müßte man wohl daran denken, daß in den starken Feldern an der Kathode die auftreffenden Kationen eine mit wachsender Feldstärke immer mehr anwachsende Elektronenzahl auszulösen vermögen.[2])

Zum Schluß soll noch kurz auf zwei Erscheinungsgebiete eingegangen werden, die mit dem Elektrizitätsdurchgang durch feste Dielektrika im Zusammenhang stehen, wenn dieser auch bis jetzt noch keineswegs als geklärt angesehen werden kann. Es sind die Erscheinungen der sogenannten dielektrischen Anomalien (Rückstandsbildung, Verlustwinkel u. dgl.) und der elektrischen Festigkeit von festen Dielektriken. Schon von mehreren anderen Autoren, so vor allem von E. v. Schweidler[3]), wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß Vorgänge der Ionenleitung an den dielektrischen Anomalien mitbeteiligt sein könnten. Schweidler hält aber a. a. O. diese auch rein qualitativ nicht ausreichend, um die Anomalien zu erklären. Wenn nämlich ein Dielektrikum zur Zeit $t = 0$ an eine Spannung E_1 gelegt wird, dann beobachtet man einen Strom, darstellbar durch

$$i_1 = a_1 + f(t),$$

wobei die Funktion $f(t)$ von einem hohen Anfangswert asymptotisch auf Null absinkt und a_1 den nach längerer Zeit erreichten stationären Endwert darstellt. Wenn nun nach hinreichend langer Zeit T die Spannung auf $E_2 = k \cdot E_1$ erhöht

1) H. H. Poole, Nature 107. S. 584. 1921.

2) Zusatz bei der Korrektur. Versuche die F. Quittner inzwischen auf meine Veranlassung über die Elektrolyse von Glas bei hohen Feldstärken anstellte, konnten die Ergebnisse und Folgerungen von Poole nicht bestätigen. Wir hoffen in Kürze darüber berichten zu können.

3) E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. 24. S. 711. 1907.

wird, so beobachtet man einen Strom i_2, der sich durch die Formel

$$i_2 = k a_1 + (k-1) f(t-T)$$

darstellen läßt. Dies ist nun nach Schweidler mit der Annahme einer Ionenleitung unvereinbar, denn der auf Ionenleitung beruhende Strom könnte nach Anlegen der Spannung E_1 höchstens den Wert $k \cdot a_1$ erreichen, da durch den langdauernden Strom i_1 die Leitfähigkeit des Dielektrikums bereits auf den mittleren Betrag a_1/E_1 herabgedrückt wurde. Wenn wir aber den Gesichtspunkt der Ausbildung von Raumladungen an den Elektroden einführen und dem anomalen Leitungsstrom die Funktion zuschreiben, die Ladungen in der Nähe der Elektroden anzuhäufen, dann würde das Absinken des Stromes mit der Zeit nicht so sehr auf einer Verminderung der Leitfähigkeit als vielmehr auf einer Herabsetzung der Feldstärke im Innern des Dielektrikums beruhen. Bei Vergrößerung der äußeren Spannung wird dann neuerlich ein anomaler Leitungsstrom fließen, der zu Beginn den Wert $k a_1$ erheblich übersteigen kann.[1]) Auf diese Weise können dielektrische Anomalien auch in homogenen Dielektriken auftreten, auf die die Maxwell-K. W. Wagnersche Theorie der geschichteten Dielektrika nicht anwendbar ist. Man darf aber keine unmittelbare Parallelität mit der Leitfähigkeit erwarten, denn es wird auch wesentlich auf das Verhältnis von Ionenzahl und Ionenbeweglichkeit ankommen. Bei gleicher Leitfähigkeit wird der stationäre Strom in einem Medium mit größerer Ionenbeweglichkeit offenbar früher erreicht werden und es scheint nicht ausgeschlossen, das man aus der Dauer des „anomalen" Stromes auf die Größe der Beweglichkeit wird zurückschließen können.

Daß auch die Erscheinungen des dielektrischen Durchschlages durch die infolge von Raumladungen an den Elektroden auftretenden Feldverstärkungen beeinflußt werden können, habe ich bereits früher[2]) erörtert und den Begriff eines „schichtenweisen" Durchschlages bei Gleichspannung und niederfrequenter Wechselspannung eingeführt. Die Feldstärke muß danach nur

1) Die Leitfähigkeit im Innern ist ja nicht wesentlich vermindert worden und auch das neue Feld wirkt zunächst ungeschwächt.

2) a. a. O. S. 594.

an einer Elektrode den „Durchschlagswert" übersteigen und der Durchbruch wird dann schichtenweise ins Innere des Dielektrikums fortschreiten. Hierbei ist es keineswegs notwendig, daß die Gegenspannung immer wieder auf ihren Höchstwert ansteigt; es genügt offenbar, wenn sie auf einer im übrigen beliebig kleinen Strecke den kritischen Betrag übersteigt. Mit dieser Anschauung in Übereinstimmung ist der experimentelle Befund, daß die dielektrische Festigkeit von homogenen Dielektriken um so größer ist, je rascher die Spannung gesteigert wird, daß ferner die Werte für Stoßspannungen wesentlich höher liegen als für Gleichspannungen.[1]) Scheinbar im Widerspruch damit steht das Ergebnis, daß die Festigkeit bei Wechselstrom geringer ist als bei Gleichstrom. Hier greift aber wieder die Erscheinung ein, daß durch die Ausbildung einer Raumladung an den Elektroden auch ein ursprünglich homogenes Dielektrikum geschichtet wird, und es kann dann bei Richtungswechsel des Stromes eventuell leichter durchschlagen werden, wenn die an Kationen verarmte Anodenschicht nun der Einwirkung einer Metallkathode ausgesetzt wird.[2])

Zusammenfassung

1. Bei hohen mittleren Feldstärken zeigen die untersuchten festen Dielektrika: verschiedene Glas- und Glimmersorten und Gips, eine erhebliche Zunahme der scheinbaren Leitfähigkeit mit wachsender Spannung. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der mittleren Feldstärke läßt sich für ein Feldstärkeintervall von 10^6 Volt/cm durch die von H. H. Poole aufgestellte Beziehung:

$$\Lambda = \Lambda_0 e^{\beta x}$$

gut darstellen. Die Konstante Λ_0 ist von der Materialdicke unabhängig, auch die Konstante β hängt nur wenig von dieser ab; bei Glas wird sie mit steigender Dicke kleiner. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit folgt auch bei hohen Feldstärken denselben Gesetzen wie bei niederen.

2. Es werden elektromotorische Gegenkräfte von einigen

1) Peek, Rev. gén. electr. Heft 15. S. 495. 1921; W. O. Schumann, Ztschr. f. techn. Phys. 6. S. 493. 1925.

2) Vgl. dazu: A. Günther-Schulze, Ann. d. Phys. 37. S. 435. 1912.

Tausend Volt im Glase festgestellt und durch das Auftreten von Raumladungen an den Elektroden gedeutet.

3. Die Leitfähigkeit von Glimmer ist durch radioaktive Bestrahlung merklich beeinflußbar. Es konnte eine deutliche Ionisationswirkung der α-Strahlen festgestellt werden und zwar erzeugt ein α-Strahl von Ra C in einem Felde von 1,5—1,7. 10^6 Volt/cm bei voller Ausnützung 16—80 Ionenpaare.

4. Es werden verschiedene Erklärungsversuche für die Leitfähigkeitserhöhung diskutiert und es wird darauf hingewiesen, daß von einer Überprüfung des Faradayschen Gesetzes bei hohen Feldstärken eine weitgehende Klärung zu erwarten ist.

5. Es wird der Einfluß erörtert, den Raumladungsbildung und Feldverstärkung an den Elektroden auf die dielektrischen Anomalien und die dielektrische Festigkeit haben können.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 16. Mai 1926)

3. *Über den Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie;* *von A. Becker*

Es soll im nachfolgenden versucht werden, auf Grund zusammenfassender, vergleichender Betrachtung der einerseits durch die Kathodenstrahlforschung, anderseits durch die daran anschließende Untersuchung an den bewegten Atomen der α-Strahlung gewonnenen Erfahrung einen Beitrag zu liefern zur Beantwortung der bisher noch nicht widerspruchsfrei und genügend eingehend behandelten Frage, wie weit das Verhalten der Materie gegenüber bewegten Atomen und Elektronen auf einen gemeinsamen Mechanismus zurückgeht und wie weit in der Natur der jeweiligen Strahlung begründete Verschiedenheiten bestehen.

Es zeigt sich, daß innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtung im wesentlichen volle Übereinstimmung des Grundvorgangs der beiden Erscheinungsgebiete sich zu erkennen gibt und daß die beobachtbaren Unterschiede im Ablauf der einander entsprechenden Einzelerscheinungen in der Hauptsache lediglich durch die Massenverschiedenheit der Strahlträger bedingt sind.

a) Geschwindigkeitsverlust

1. Die Untersuchungen des Geschwindigkeitsverlusts der *α-Strahlen* haben zu einer bemerkenswerten Übereinstimmung der Ergebnisse geführt, so daß das Gesetz der Geschwindigkeitsabnahme in diesem Falle als weitgehend sichergestellt gelten darf. Dasselbe wird mit guter Annäherung[1]) (bis auf eine noch nicht ganz geklärte, das Bahnende betreffende Un-

1) Die für unseren gegenwärtigen Zweck gegenüber verfeinerten Ausdrücken (vgl. L. Flamm u. R. Schumann, Elster- u. Geitel-Festschrift, S. 601. 1915; Ann. d. Phys. 50. S. 655. 1916) völlig genügt.

sicherheit, die für uns gegenwärtig nicht von Bedeutung ist) durch die von Hrn. Geiger[1]) gegebene empirische Beziehung

$$v^3 = a \cdot (R - x) \tag{1}$$

dargestellt, wo R die aus der Anfangsgeschwindigkeit v_0 und der Materialkonstanten a gemäß $R = \frac{v_0^3}{a}$ berechenbare „Reichweite" der Teilchen und x den in der Substanz durchlaufenen Weg bezeichnet.

Der Verlauf der hiernach berechneten Geschwindigkeitskurve der besonders eingehend untersuchten α-Strahlung von

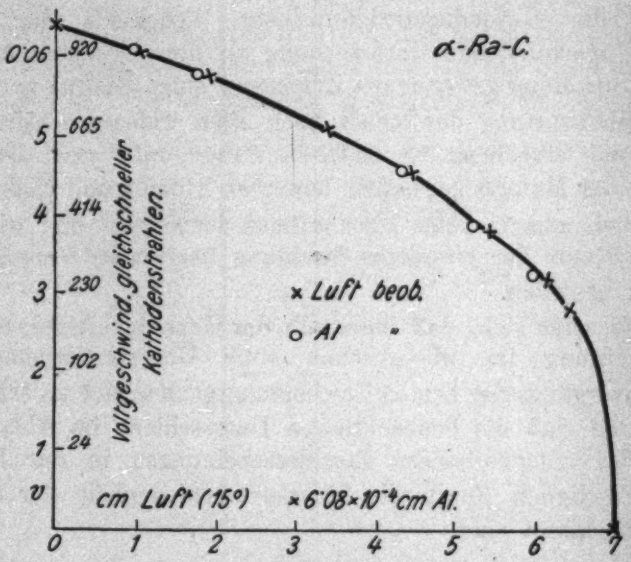


Fig. 1

Ra-C für Luft findet sich in Fig. 1 graphisch wiedergegeben (ausgezogene Kurve) zusammen mit den experimentellen Ergebnissen der sorgfältigen Messungen der Herren Marsden u. Taylor[2]) an Luft und Aluminium. Man erkennt in beiden Fällen die sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

---

1) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A. 83. S. 505. 1910.
2) E. Marsden u. T. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. A. 88. S. 443. 1913.

Für den Geschwindigkeitsverlust auf der Wegeinheit ergibt sich nach (1)

$$(2) \qquad \frac{dv}{dx} = -\frac{A}{v^3}, \qquad \text{wo} \quad A = \frac{a}{3} = \frac{v_0^3}{3R} \quad \text{ist.}$$

Messen wir die Strahlgeschwindigkeit mit der Lichtgeschwindigkeit als Einheit, was im folgenden durchweg festgehalten sei, so gelten für unsere Beispiele die folgenden Konstanten:

α–Ra-C: $v_0 = 0{,}064$ $R_L = 6{,}94\,\text{cm}$ $R_{Al} = 0{,}00422\,\text{cm}$
so daß $A_L = 1{,}26 \times 10^{-5}\,\text{cm}^{-1}$ $A_{Al} = 2{,}07 \times 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$.

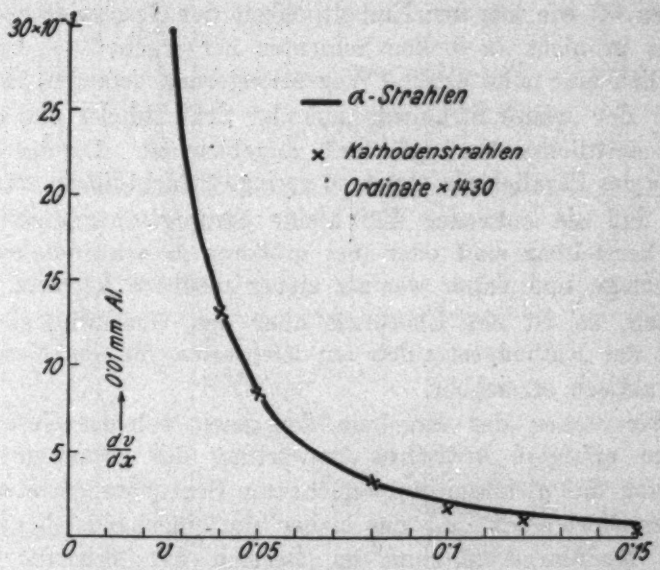


Fig. 2

Zur Veranschaulichung und nachfolgenden Verwertung ist mit Hilfe dieser Werte der Gang des Geschwindigkeitsverlusts der α-Strahlen mit der Geschwindigkeit für Aluminium, bezogen auf die Schichtdicke 0,01 mm, berechnet und durch die ausgezogene Kurve der Fig. 2 wiedergegeben worden.

2. Über den Geschwindigkeitsverlust der *Kathodenstrahlen* liegen zahlreiche Untersuchungen vor, deren Zusammenfassung zur Erzielung eines Gesamtbildes aber nicht unerheblichen Schwierigkeiten begegnet. Dieselben erklären sich einerseits

durch das weit größere Geschwindigkeitsgebiet, welches umfassendere Untersuchungen erfordert, andrerseits durch die sehr starke Mitwirkung der Begleiterscheinungen der Absorption und der Diffusion, durch welche die Strahlintensität und der Strahlweg wesentliche Änderungen erfahren (vgl. c).

Vergleichbar untereinander sind hier nur solche Verlustwerte, welche mit Sicherheit bekannten Strahlwegen im Medium zugehören. Solche liegen in guter Näherung dann vor, wenn sie sich entweder auf den Parallelfall beziehen, bei welchem der Strahlweg mit der meßbaren Schichtdicke zusammenfällt, oder auf den sogenannten Normalfall[1]), bei welchem alle Strahlen — wie aus der Einheitlichkeit des Geschwindigkeitsverlusts in nicht zu dicken Schichten hervorgeht[2]) — durchschnittlich eine nahe gleiche Wegverlängerung erfahren haben, so daß der wahre Strahlweg aus der Schichtdicke und dem durchschnittlichen Umwegfaktor[3]) angebbar ist. Da die Einhaltung des Parallelfalls meist so geringe Schichtdicken voraussetzt, daß sie entweder (für kleine Strahlgeschwindigkeiten) kaum herstellbar sind oder (bei größeren Geschwindigkeiten) nur geringe und daher weniger sicher meßbare Verluste verursachen, so ist ein Überblick über den Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen am leichtesten für den Normalfall praktisch erreichbar.

Wir stellen das Ergebnis der nach solchen Gesichtspunkten erfolgten kritischen Auswertung des gesamten vorhandenen und gleichzeitig verzeichneten Beobachtungsmaterials für den Normalfall und das bisher am eingehendsten untersuchte Medium Aluminium im Bereich der mittleren und kleinen Geschwindigkeiten in Fig. 3 zusammen.[4]) Alle als

---

1) Vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen (im folgenden mit Q. ü. K. bezeichnet), Heidelberg 1918 u. 1925, S. 44.

2) A. Becker, Heidelb. Akad. A 13. 1917; Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925.

3) Vgl. P. Lenard, Q. ü. K. S. 33 u. 233.

4) Dieselbe ist im wesentlichen aus P. Lenard, Q. ü. K. Taf. I bzw. P. Lenard u. A. Becker, Band „Kathodenstrahlen" im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien u. F. Harms entnommen, woselbst auch ausführliche Belege für die Festlegung der Kurve sich finden. Eine kleine, an letztgenannter Stelle (Kap. III, 166) bereits begründete Abänderung gegenüber dem dort gegebenen Kurvenverlauf ist

Ordinaten aufgetragenen Verlustwerte beziehen sich auf die Schichtdicke 0,01 mm. Man erkennt im großen einen starken Gang des Geschwindigkeitsverlusts mit der Geschwindigkeit, so daß es erforderlich ist, die einzelnen Gebiete in verschiedenem Ordinatenmaßstab, der bei den Kurven angegeben ist, darzustellen. Die Abweichungen der Einzelbeobachtungen von

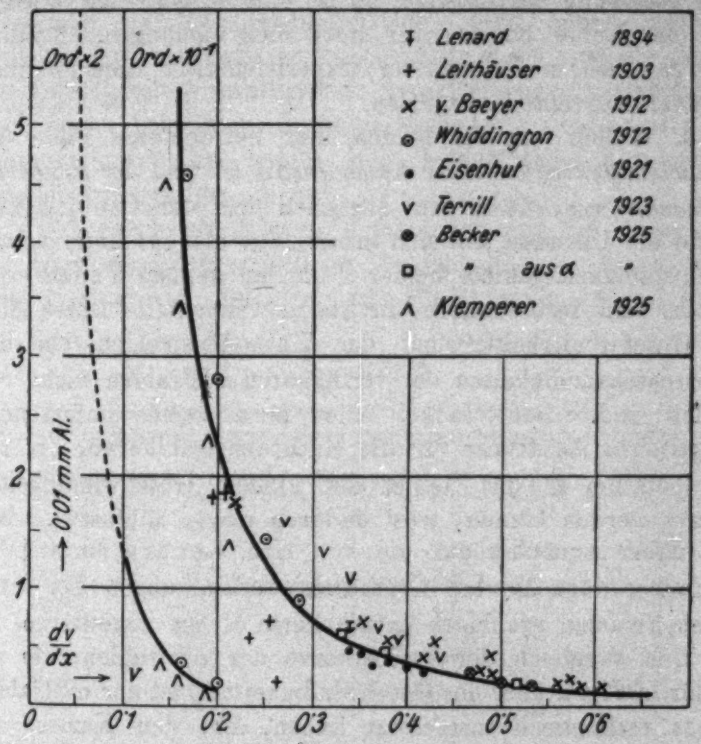


Fig. 8

der ausgleichenden Kurve sind zum Teil recht beträchtlich. Man hat dabei zu beachten, daß nicht bei allen Beobachtungen der Normalfall vorlag und daß andererseits die gewählte Darstellungsweise schon geringste Meßunsicherheiten mit großer Schärfe hervortreten läßt. Wesentlich bessere

im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten im Sinne etwas größeren Geschwindigkeitsverlusts vorgenommen worden, und bei kleineren Geschwindigkeiten wurde die Kurve in geringem Betrag den von Hrn. Klemperer dort gemessenen Werten angenähert.

Übereinstimmungen sind nur von Versuchen höchster Präzision zu erwarten.

Die Ableitung eines analytischen Ausdrucks für den Kurvenverlauf ist mehrfach auf theoretischem[1]) und empirischem[2]) Wege versucht worden. Wenn es dabei auch gelang, gewisse mehr oder weniger große Teile des Gesamtverlaufs in guter Näherung darzustellen, so ist eine vollständige Wiedergabe der Kurve bisher aber noch nicht gelungen. Freilich wird es auch noch weiterer experimenteller Sicherstellung einzelner Kurventeile bedürfen.

3. Wollen wir die beiden hier betrachteten Fälle des *Geschwindigkeitsverlusts der Kathodenstrahlen und der α-Strahlen miteinander vergleichen*, so begegnen wir der Schwierigkeit, welche der Umstand mit sich bringt, daß die gut untersuchten Geschwindigkeitsgebiete beider Fälle in keinem Punkte sich decken, daß insbesondere direkte experimentelle Daten über den Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen bei den Lineargeschwindigkeiten der verfügbaren α-Strahlen nicht vorhanden sind. Der Mangel eines ausreichend umfassenden analytischen Ausdrucks für die Kathodenstrahlkurve, der zur Extrapolation in das Gebiet der kleinen Geschwindigkeiten benutzt werden könnte, wird dadurch um so fühlbarer. Wir sind daher zunächst auf die von Hrn. Lenard unter Mitbenutzung angenäherter Grenzdickenbestimmungen bei langsamen Strahlen graphisch extrapolierte Kurve angewiesen.

Der Vergleich der Verlustkurve der α-Strahlen, die wir hierfür in Fig. 2 über das Geschwindigkeitsgebiet der α-Strahlen hinaus rechnerisch fortgesetzt haben, mit den Kurven der Fig. 3 läßt eine deutliche qualitative Übereinstimmung erkennen. In quantitativer Hinsicht bestehen aber unzweifelhafte Abweichungen, indem die Steilheit der Kathodenstrahlkurven bei mittleren Geschwindigkeiten sehr nahe durch die dritte Potenz der Geschwindigkeit bestimmt wird, während bei der α-Strahlung (nach 2) die zweite Potenz maßgebend ist. Übertragen wir aber die für die kleinsten Geschwindigkeiten

1) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang durch Gase. 2. engl. Aufl. S. 378. 1906; C. G. Darwin, Phil. Mag. 23. S. 907. 1912; N. Bohr, Phil. Mag. 25. S. 10. 1913; 30. S. 581. 1915.

2) A. Becker, Heidelb. Akad. A. 4. 1917.

verzeichnete Kathodenstrahlkurve aus Fig. 3 mit geeignet abgeändertem Ordinatenmaßstab auf Fig. 2 (Kreuze ×), so ergibt sich eine mit abnehmender Geschwindigkeit wachsende Annäherung an die α-Strahlenkurve, die schließlich zu voller Deckung führt. Es erscheint also die Verlustkurve beider Strahlenarten im ganzen Geschwindigkeitsbereich, in welchem α-Strahlen überhaupt bisher beobachtbar geworden sind, als identische Geschwindigkeitsfunktion. Man könnte hiernach vielleicht Hrn. Geigers empirische Formel als eine für kleinste Geschwindigkeiten resultierende Grenzform eines allgemeineren, noch nicht bekannten Gesetzes auffassen, welches den Geschwindigkeitsverlust beider hier betrachteten Korpuskularstrahlen beherrschen würde.[1])

Wesentlich verschieden voneinander sind die *Absolutwerte des Geschwindigkeitsverlusts* in beiden Fällen. Es seien in Tab. 1 einige sich entsprechende Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

Geschwindigkeitsverlust in Al. 0,01 mm dick

v	$(dv/dx)_+$	$(dv/dx)_-$	Verhältnis
0,2	$5{,}17 \times 10^{-4}$	0,23	0,0022
0,15	9,2	0,72	0,0013
0,1	20,7	2,6	0,0008
0,08	32,3	4,6	0,0007
0,07	42,3	6,05	0,0007
0,06	57,5	8,2	0,0007
0,05	82,8	12	0,00069
0,04	129,4	18,5	0,0007

Wie man erkennt, ist das Verhältnis im gemeinsamen Geschwindigkeitsgebiet konstant. Es ist nun noch folgendes zu beachten: Während die Verlustwerte der α-Strahlung infolge deren nur geringfügiger Diffusion sich auf den Parallelfall beziehen, kommen bei den Kathodenstrahlen infolge hier vorhandener starker Diffusion vergrößerte Wege für den beobachteten Verlust in Betracht. Die Genauigkeit der erforder-

1) Vgl. den eine gute Annäherung darstellenden empirischen Ausdruck bei A. Becker, Heidelb. Akad. A. 4. 1917, der mit abnehmender Geschwindigkeit tatsächlich in die Geigersche Formel übergeht.

lichen Umrechnung in den Parallelfall hängt von derjenigen der Kenntnis des Umwegfaktors ab. Wir schätzen diesen unter Berücksichtigung der von Hrn. Lenard[1]) für größere Geschwindigkeiten angegebenen Werte desselben für Aluminium zu rund 2. Dann gilt für das Verhältnis der tatsächlichen Geschwindigkeitsverluste beider Strahlarten auf der gleichen Wegstrecke im Medium

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_+ : \left(\frac{dv}{dx}\right)_- = 0{,}0014 = 1 : 714, \tag{3}$$

was wir im nächsten Abschnitt benutzen werden.

b) Sekundärstrahlung

Von beiden Korpuskularstrahlungen ist bekannt, daß sie aus der durchsetzten Materie Elektronen auslösen.

4. *Die Elektronenemission fester Oberflächen* ist für beide Erregungsarten eingehend untersucht worden.[2]) Es hat sich gezeigt, daß sowohl die Geschwindigkeitsverteilung als die Absolutwerte der austretenden Elektronen in beiden Fällen übereinstimmen, und daß die Absolutwerte innerhalb weiter Grenzen auch von der Primärstrahlgeschwindigkeit unabhängig sind. Die wahrscheinlichste Austrittsgeschwindigkeit beträgt nahe 2 Volt. Die Austrittsgeschwindigkeiten sind also weder für die Art der erregenden Korpuskularstrahlung noch für die Höhe ihrer Geschwindigkeit charakteristisch. Für sie bestimmend ist ursprünglich das Atom, in welchem die Erregung erfolgt und welches den Energiebetrag vorschreibt, den es dem Korpuskularstrahl entzieht. Wenn bei Beobachtungen der Nebelspuren bisweilen einzelne Sekundärelektronen mit größeren Geschwindigkeiten beobachtet worden sind, so ist auch diese Erscheinung beiden Erregungsarten gemein.[3])

5. *In Gasen* tritt die Sekundärstrahlerregung in der Form der *Leitfähigkeitserzeugung* in Erscheinung. Für diesen Fall hat schon Hr. Ramsauer[4]) auf die volle Analogie der Erscheinung bei beiden Korpuskularstrahlen hingewiesen und

---

1) P. Lenard, Q. ü. K. Tab. 17.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 217. 1924; 78. S. 228. 1925.

3) H. A. Bumstead, Phil. Mag. 26. S. 233. 1913; Phys. Rev. 8. S. 715. 1916; W. Bothe, Ztschr. f. Phys. 12. S. 117. 1922.

4) C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioakt. 9. S. 515. 1912.

gezeigt, daß der Gang der auf der Wegeinheit in einem Gas von einem Strahlteilchen erzeugten Trägerzahl (der „differentialen Sekundärstrahlung" bzw. der differentialen Deltastrahlerregung) mit der Lineargeschwindigkeit des Strahls in beiden Fällen derselbe ist, während der Absolutwert der Trägerzahl verschieden ist.

Dieser *Absolutwert* sei nun im folgenden weiterer Betrachtung unterworfen.

Die *differentiale Trägerbildung der α-Strahlen* in Luft ist von Hrn. Geiger[1]) absolut und später von Hrn. Henderson[2]) eingehend relativ gemessen worden. Um beide Ergebnisse verwerten zu können, seien die genannten relativen Messungen mit einem Reduktionsfaktor umgerechnet, der zu durchschnittlicher Übereinstimmung mit den erstgenannten absoluten Messungen führt. Wir stellen die so erhaltenen Werte (3. Kolonne) mit den von Hrn. Geiger beobachteten (2. Kolonne) für die in der 1. Kolonne verzeichneten mittleren Geschwindigkeiten in Tab. 2 zusammen und geben in der 4. Kolonne noch die Mittelwerte beider, die wir weiter verwerten.

Tabelle 2

Trägerzahl s pro mm Weg in Luft von 1 Atm.

v	s_+		s_+	s_-	s_+/s_-
	Geiger	Henderson	Mittel		
0,0625	2250	2140	2200	250	8,80
0,059	2300	2350	2325	265	8,77
0,055	2400	2630	2515	285	8,82
0,050	2800	2990	2895	310	9,34
0,0445	3600	3520	3560	370	9,62
0,0375	5500	4820	5160	630	8,20
				Mittel	8,9

Hinsichtlich der *differentialen Trägerbildung der Kathodenstrahlen* ist ebenso wie beim Geschwindigkeitsverlust der Forderung zu genügen, daß nur solche Werte für unseren beabsichtigten Vergleich mit der Deltastrahlerregung herangezogen werden, welche bei genau bekanntem Kathodenstrahlweg beobachtet worden sind. Dieser Forderung genügt die

1) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A. 82. S. 486. 1909.
2) G. H. Henderson, Phil. Mag. 42. S. 538. 1921.

sogenannte direkte[1]) differentiale Trägerbildung, wie sie von Hrn. Kossel[2]) im engbegrenzten Plattenkondensator in verdünntem Gas untersucht worden ist, da hierbei nur die aus dem meßbaren geradlinigen Strahlweg nicht durch Reflexion an Gasmolekülen ausscheidenden Primärelektronen merklich zur gemessenen Trägerbildung beitragen.

Wir verzeichnen die durch die außerhalb des für uns gegenwärtig in Betracht kommenden Geschwindigkeitsbereichs von den Herren Compton und van Voorhis[3]) beobachteten guf gestützten Ergebnisse Hrn. Kossels in der 5. Kolonne der Tab. 2. Die letzte Kolonne gibt schließlich das Verhältnis s_+/s_-, das sich im wesentlichen als konstant erweist und anzeigt, daß die auf der Wegeinheit von einem α-Strahlteilchen in Luft erzeugte Trägerzahl das 8,9-fache der von einem Elektron gleicher Geschwindigkeit erzeugten ist.

6. Zur Verwertung dieses Ergebnisses vergleichen wir mit der Trägerbildung der beiden Korpuskularstrahlen ihren *Energieverlust*. Wir können dabei von der Massenveränderlichkeit der Kathodenstrahlen absehen, da im gegenwärtigen Vergleichsfall nur kleine Geschwindigkeiten in Betracht kommen. Außerdem entspricht es ganz der Erfahrung, wenn wir das für Aluminium festgelegte Verhältnis der Geschwindigkeitsverluste auch für Luft übernehmen. Denn die Abweichung der einzelnen Verlustwerte bei Al und Luft von der Massenproportionalität, wie sie bei α-Strahlen beobachtet worden ist (vgl. Abschnitt a 1), ist auch in etwa gleicher Größe bei den Kathodenstrahlen gefunden worden.

Bezeichnet P_+ bzw. P_- die Energie eines Strahlteilchens, so ist bei gleicher Geschwindigkeit

$$\frac{dP_+}{dx} : \frac{dP_-}{dx} = \frac{m_+}{m_-} \cdot \frac{\left(\frac{dv}{dx}\right)_+}{\left(\frac{dv}{dx}\right)_-}.$$

$$= 7300 \cdot 0{,}0014 = 10{,}2 \quad \text{(nach 3)}.$$

Das Verhältnis der Energieverluste ist sonach von nahe

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 80. S. 21. 1926.

2) W. Kossel, Diss. Heidelb. 1911; Ann. d. Phys. 37. S. 393. 1912.

3) K. T. Compton u. C. C. van Voorhis, Phys. Rev. 26. S. 436. 1925.

gleicher Größe wie dasjenige der auf gleichen Wegen erzeugten Trägerzahl. Energieverlust und dabei erzeugte Trägerzahl bzw. emittierte Elektronenzahl sind daher durch einen konstanten und in beiden Fällen nahe gleichen Proportionalitätsfaktor miteinander verknüpft.

7. Wir können nun auch diesen Proportionalitätsfaktor ermitteln. Derselbe hat die Bedeutung derjenigen Energie, welche ein Korpuskularstrahlteilchen durchschnittlich zur Erzeugung eines einzigen Trägerpaars in Luft benötigt. Wir wollen ihn mit ΔP_+ bzw. ΔP_- bezeichnen. Zu seiner zunächst beabsichtigten Herleitung aus der direkten differentialen Sekundärstrahlung und dem Geschwindigkeitsverlust lassen wir der Sicherheit halber das letzte Stück der Reichweite der α-Strahlen bzw. die Geschwindigkeiten unterhalb des Optimums der Sekundärstrahlung unberücksichtigt, da uns hier noch gewisse ungeklärte, an anderer Stelle weiter zu untersuchende Verhältnisse vorzuliegen scheinen. Die Berechnung ermöglichen die folgenden Beziehungen:

$$(4)\quad \begin{cases} \Delta P_+ = \left|\frac{dP_+}{dx}\right| : s_+ = m_+ c^2 \frac{A_+}{v \cdot s_+} = \frac{74{,}73 \times 10^{-9}}{v \cdot s_+} \\ \Delta P_- = \left|\frac{dP_-}{dx}\right| : s_- = m_- c^2 \frac{A_-}{v s_-} = \frac{7{,}31 \times 10^{-9}}{v \cdot s_-}. \end{cases}$$

Das Ergebnis der Rechnung findet sich in Tab. 3.

Tabelle 3

v	0,0625	0,059	0,055	0,050	0,0445	Mittel Erg/Trägerpaar
ΔP_+	54,4	54,5	54,0	51,6	47,1	$52{,}3 \cdot 10^{-12}$
ΔP_-	46,8	46,8	46,7	47,2	44,4	$46{,}4 \cdot 10^{-12}$

Auf das Elektron bezogen entsprechen die beiden erhaltenen Mittelwerte $\Delta P_+ = 32{,}9$ Volt und $\Delta P_- = 29{,}2$ Volt für ein Trägerpaar.

8. Man kann nun die zur Erzeugung eines Trägerpaars durchschnittlich verbrauchte Energie auch aus der *totalen Trägererzeugung* herleiten. In dieser Richtung auswertbare Beobachtungen liegen namentlich von Hrn. Geiger[1]) für die

1) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. A. 82. S. 486; 1909.

α-Strahlen und von Hrn. Johnson[1]) für langsame Kathodenstrahlen vor.

Nach Hrn. Geigers Angabe erzeugt ein α-Teilchen von Ra-C, dessen Bahn unbegrenzt in Luft verläuft, $2{,}37 \times 10^5$ Trägerpaare. Dieser Wert ist allerdings nicht das Ergebnis unmittelbarer Messung, sondern der Integration der differentialen Kurve. Sofern hier aber die ganze Kurve ausgewertet wird, von der wir im vorstehenden nur einen Teil betrachtet haben, kann er zu einer Prüfung unserer Schlüsse herangezogen werden. Da die Anfangsenergie eines solchen Teilchens $12{,}15 \cdot 10^{-6}$ Erg. beträgt, so kommt also bei deren vollständiger Ausnutzung im Gas durchschnittlich

$$\frac{12{,}15 \cdot 10^{-6}}{2{,}37 \cdot 10^5} = 51{,}3 \cdot 10^{-12} \text{ Erg}$$

auf die Bildung eines einzigen Trägerpaars. Es ist das ein mit dem oben erhaltenen nahe vollständig übereinstimmender Wert. Man kann bei dessen Herleitung allerdings zunächst im Zweifel sein, ob es berechtigt ist, dabei anzunehmen, daß das α-Teilchen seine ganze Energie in der Trägerbildung erschöpft. Da nach unseren Feststellungen die Größe der Energieabgabe eines Korpuskularstrahls an ein Atom von der Natur des Strahls jedenfalls sehr nahe unabhängig ist und nur von dem Atom selbst bestimmt wird, so dürfte der von Hrn. Ramsauer[2]) gezogene Analogieschluß, daß der α-Strahl und der Kathodenstrahl bei der gleichen linearen Grenzgeschwindigkeit ihre trägerbildende Wirkung verlieren sollten, kaum aufrecht zu erhalten sein. Der Kathodenstrahl wird bei der Grenzgeschwindigkeit von 11 Volt ($v = 0{,}0066$) unwirksam, weil seine Energie dann nicht mehr zur Entfernung eines sekundären Elektrons aus dem Atomverband ausreicht. Der α-Strahl besitzt aber bei dieser Lineargeschwindigkeit noch die relativ große Energie von $0{,}13 \cdot 10^{-6}$ Erg, die ihn befähigt, noch etwa $2{,}5 \cdot 10^3$ Trägerpaare zu erzeugen. Der direkte Nachweis dieses Verhaltens in Luft von Atmosphärendruck dürfte bisher dadurch verhindert worden sein, daß diese Energieabgabe hier

1) J. R. Johnson, Phys. Rev. 10. S. 609. 1917.
2) C. Ramsauer, a. a. O. S. 522 u. f.

auf sehr kurzer Wegstrecke erfolgt und daß die Strahlintensität infolge der Reichweiteschwankungen in diesem Geschwindigkeitsgebiet stark absinkt. Ein prinzipieller Unterschied in der Trägerbildung der oft unter der oben genannten Grenzgeschwindigkeit befindlichen *Kanalstrahlen* muß dann nicht angenommen werden. Tatsächlich ist die bei letzteren bis jetzt bekannte totale Trägerbildung ganz von der nach vorstehender Erkenntnis und ihrer Energie zu erwartenden Größenordnung.[1]) Es ist darnach sehr wahrscheinlich, wenn auch noch nicht durch geeignete Beobachtungen genügend gesichert, daß auch der Durchgang der Kanahlstrahlen durch Materie sich in das hier entwickelte Bild einfügen wird.

Nach Hrn. Johnsons Messungen an langsamen Kathodenstrahlen zeigt sich die totale Sekundärstrahlung δ_0 der von ihm untersuchten Gase proportional dem Überschuß der Energie des Primärelektrons über die Trägerbildungsspannung. Für Stickstoff und fast ganz übereinstimmend auch für Sauerstoff ist

$$\delta_0 = 0{,}0276 \cdot (P - 12), \tag{5}$$

wenn die in Volt gemessene Primärgeschwindigkeit P ist. Das Reziproke das Zahlenfaktors $1/0{,}0276 = 36$ Volt gibt die zur Bildung eines Sekundärelektrons bzw. Trägerpaars durchschnittlich erforderliche Energie an. Berücksichtigt man die in der Arbeit angegebene mögliche Unsicherheit von etwa 25 Proz., so ist eine befriedigende Übereinstimmung festzustellen mit dem aus Tab. 3 sich ergebenden Wert von ΔP_-, so daß dieser auf wenig gesicherter experimenteller Grundlage gewonnene Wert jetzt als gut gestützt gelten darf.

Es ist sehr bemerkenswert, daß dieses Ergebnis auch nahe zusammenfällt mit dem von Hrn. Kulenkampff[2]) für mittlere Kathodenstrahlgeschwindigkeiten aus Untersuchungen an Röntgenstrahlen hergeleiteten $\Delta P_- = 35 \pm 5$ Volt / Trägerpaar, während die Herren Kircher u. Schmitz[3]) bei analogen Untersuchungen den erheblich geringeren Wert $\Delta P_- = 21$ Volt-

1) Vgl. R. Seeliger, Phys. Ztschr. 12. S. 839. 1911.

2) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 79. S. 97. 1926; vgl. auch Ann. d. Phys. 80. S. 261. 1926.

3) H. Kircher u. W. Schmitz, Ztschr. f. Phys. 36. S. 484. 1926.

Trägerpaar gefunden haben, ohne daß die Ursache der Verschiedenheit bis jetzt bekannt ist.

Die totale Trägerbildung ist in erster Näherung bei den α-Strahlen sowohl als bei den Kathodenstrahlen von der Natur des Gases unabhängig. Wo merkliche Abweichungen hiervon vorhanden sind, lassen sie sich bei beiden Strahlarten feststellen.[1])

9. Die vorstehenden Feststellungen führen von verschiedenen Seiten zu dem übereinstimmenden Nachweis eines *völlig einheitlichen Verhaltens der Materie gegenüber den sie durchsetzenden Korpuskularstrahlen.* Insbesondere erweist sich der Vorgang des Energieverbrauchs der Strahlen in beiden betrachteten Fällen seinem Wesen nach als identisch. Falls gewisse, immerhin mögliche Unterschiede vorliegen sollten, deren Ergründung bei dem gegenwärtigen Stand unserer experimentellen Kenntnis noch ausgeschlossen bleibt, so dürften sie die groben Umrisse des gewonnenen Bildes wohl kaum wesentlich verändern können.

Der Energieverbrauch der Strahlen erfolgt im wesentlichen auf dem Wege der Sekundär- bzw. Delta-Strahlerzeugung, die in Gasen mit der Erzeugung von Elektrizitätsträgern beider Vorzeichen zusammenfällt. Die durchschnittlich zur Erzeugung eines Trägerpaars verbrauchte Energie ist jedenfalls in Annäherung von der Natur des Korpuskularstrahls und von dessen Geschwindigkeit in dem für den Vergleich praktisch möglichen Bereich unabhängig und beträgt für Luft etwa 30 Volt. Dieses Ergebnis ist immerhin erstaunlich, da es anzeigt, daß nicht nur die Elektronenemission, sondern auch die gleichzeitig vorhandenen Energieleistungen anderer Art — denn die Arbeit der Elektronenbefreiung ist weit geringer als der hier gefundene Durchschnittswert — sich im gleichen Verhältnis in den Gesamtverbrauch teilen müssen. Daß die an das befreite Elektron übertragene Energie in beiden Fällen tatsächlich übereinstimmt, geht aus der mit Sicherheit festgestellten Gleichheit sowohl der Verteilung als der Absolutwerte der Austrittsgeschwindigkeit bei festen leitenden Oberflächen hervor (vgl. b 4).

---

1) J. Kleeman, Proc. Roy. Soc. A. 84. S. 16. 1911.

10. Einer Deutung bedarf nur noch die Tatsache, daß die auf der Wegeinheit von einem α-Strahlteilchen in Luft erzeugte Trägerzahl etwa das 9fache der von einem Elektron gleicher Geschwindigkeit erzeugten ist (vgl. 5). Wir nehmen an, daß dies im wesentlichen die Folge der verschiedenen freien Weglänge bzw. Stoßzahl der verschiedenen Strahlteilchen im Gas ist, wobei wir noch mit der Möglichkeit einer gewissen Vergrößerung des gaskinetisch berechenbaren Stoßzahlverhältnisses von He-Atom und Elektron infolge der Ladungsverschiedenheit beider rechnen.

c) Absorption

11. Hinsichtlich des Intensitätsverlaufs im α- bzw. Kathodenstrahl bestehen zweifellos erhebliche Verschiedenheiten. Denn während beim ersteren die Veränderung der gerichteten Strahlgeschwindigkeit nahe ausschließlich längs des Strahlwegs durch fortlaufend in kleinen Stufen aufeinanderfolgende Geschwindigkeitsverluste stattfindet, erfolgt diese beim letzteren überwiegend bei einzelnen geeigneten Zusammentreffen mit Atomen des Mediums, nämlich beim Auftreffen des Elektons auf denjenigen Teil eines Atomquerschnitts, welcher von Hrn. Lenard[1]) *absorbierender Querschnitt* genannt worden ist.

12. Daneben macht sich beim Kathodenstrahl in besonders deutlicher Weise die Erscheinung der allmählich fortlaufenden Bahnkrümmung des Einzelelektrons geltend, die wir als *Diffusion* bezeichnen. Wir können diesen Unterschied gegenüber dem Verhalten des α-Strahls von vornherein als einen rein graduellen auffassen und durch die große Massenverschiedenheit der Strahlträger völlig erklären. Die Diffusion könnte die Intensität des Strahls bei absichtlich enger Begrenzung desselben durch seitliche Hindernisse oder bei zu enger Begrenzung des die Intensität messenden Auffängers verringert erscheinen lassen und daher Absorption vortäuschen. Diese Täuschung wird aber durch die ausdrückliche Forderung ausgeschlossen, daß Absorptionsmessungen nur an breiten Strahlbündeln im seitlich unbegrenzten Medium auszuführen sind (Schutzringprinzip).[2]) Denn obgleich die Diffusion stets Elek-

1) P. Lenard, Ann. Phys. u. Chem. 12. S. 714. 1903.
2) P. Lenard, Q. ü. K. S. 109 u. 110.

tronen seitlich aus dem geradlinigen Strahlbündel heraustreten läßt, wodurch sie verhindert werden, zur Auffangefläche zu kommen, so wird dieser Verlust an Intensität doch genau kompensiert durch gleichgroßen Zuwachs infolge der ganz entsprechenden Hinlenkung von Elektronen durch eben dieselbe Diffusion aus der Umgebung des betrachteten Bündels zum Eintritt in dasselbe. Die Intensitätsmessung hinter der gewählten Grenzfläche des Mediums hat dabei immer so zu erfolgen, daß sie alle Elektronen erfaßt, welche an der betreffenden Fläche eine Geschwindigkeitskomponente in ursprünglicher Strahlrichtung besitzen. Der einzige noch bleibende Einfluß der Diffusion besteht dann nur in einer Vergrößerung des Strahlwegs im Medium, die mit Hilfe eines durchschnittlichen *Umwegfaktors* quantitativ beschrieben werden kann.

13. Die durch einwandfreie, der genannten Forderung genügende Absorptionsmessung unzweifelhaft feststellbare Intensitätsabnahme längs des Kathodenstrahls kann daher nicht einfach als unmittelbare Folge der Diffusion angesehen werden, wie es bisweilen geschieht. Es kann sich bei der Absorption offenbar nicht um eine allmähliche, sondern um eine plötzliche Ausschaltung der Elektronen aus dem Strahl handeln. Es sind hier die beiden Fälle der *echten* und der *unechten Absorption*[1]) denkbar. Im ersten Fall endet die Bahn plötzlich im absorbierenden Atom, im zweiten findet nur eine plötzliche Richtungsänderung (Reflexion, Einzelstreuung) statt, die das Elektron ebenfalls aus dem Strahl entfernt, ohne aber seine Bahn abzuschneiden.

14. Aus den Betrachtungen der vorhergehenden Abschnitte (a und b) geht hervor, daß echte Absorption langsamer Elektronen jedenfalls nur selten eintritt, solange deren Geschwindigkeit über der Grenzgeschwindigkeit der Sekundärstrahlung (Trägerbildungsspannung) bleibt. Denn in diesem Fall würden erhebliche Teile der Energie für die Sekundärstrahlerzeugung verloren gehen, und es könnten die aus der totalen Trägerbildung in Gasen entnommenen Werte für die Energie pro Trägerpaar weder von der Geschwindigkeit unabhängig, noch mit den aus der differentialen Trägerbildung entnommenen

1) P. Lenard, Q. ü. K. S. 74.

Werten übereinstimmen. Andrerseits lassen auch die Nebelspuren selbst schnellerer Elektronen für die Annahme plötzlicher Bremsung derselben kaum Raum.

Die beobachtbare Absorption ist darnach im wesentlichen als unechte, als Folge von *Reflexionen* aufzufassen[1]), wie sie namentlich bei kleineren Geschwindigkeiten mehrfach unmittelbar haben nachgewiesen werden können. Diese Auffassung entspricht auch ganz den Ermittlungen der Elektronenbahnen nach der Nebeltröpfchenmethode, sofern diese zeigen[2]), daß eine mit scharfem Knick versehene Bahn nur in den seltensten Fällen die ursprüngliche Richtung wieder erlangt und also aus dem ursprünglichen Strahl ausgeschaltet bleibt.

Das gegenüber der α-Strahlung gehäufte Auftreten von Reflexionen bei der Kathodenstrahlung werden wir ebenso wie die Diffusion auf die Verschiedenheit der Massen der Strahlteilchen zurückführen müssen. Sie erklärt die Verschiedenheiten des Strahlenverlaufs und des Strahlintensitätsverlaufs in beiden Fällen. Gehen wir aber vom Strahl zur Einzelbahn der Strahlteilchen über, so finden wir in beiden Fällen übereinstimmende energetische Verhältnisse. *Die einzige Verschiedenheit in den Eigenschaften beider Strahlarten ist also im wesentlichen durch die Massenverschiedenheit bedingt.* Daneben ist die Größen- und Ladungsverschiedenheit für die „Dichte" der erzeugten Sekundärstrahlung verantwortlich zu machen.

15. Über die *Energieverhältnisse bei der Elektronenreflexion* kann folgendes ausgesagt werden: Da die auf der ganzen Bahn eines Elektrons mit bestimmter Anfangsenergie erzeugte Trägerzahl dieselbe ist, gleichgültig ob das Elektron auf dieser Bahn Reflexionen erlitten hat oder nicht, so verlaufen die Reflexionen entweder ohne Energieverlust, oder es ist jede Reflexion gerade mit der Emission eines Sekundärelektrons (Erzeugung eines Trägerpaars) verbunden. Größere Energieverluste sind nur dann in gewissen Grenzen mit unseren Ergebnissen vereinbar, wenn eine Reflexion im Vergleich mit der Zahl der Durchquerungen, d. h. der Sekundärstrahlerregung, ein seltenes Ereignis ist, was allerdings vielfach zutrifft. Daß Elektronen-

1) Weitere Betrachtungen hierzu siehe P. Lenard, Ann. d. Phys. 80. S. 24. 1926.

2) Vgl. C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A. 104. S. 1 u. 192. 1923.

reflexion ohne erheblichen Energieverlust möglich ist, konnte mit Deutlichkeit an metallischen Oberflächen beobachtet werden[1]), und es steht dies in Einklang mit der Tatsache, daß sehr langsame Elektronen sowohl an festen Körpern als an Gasmolekülen kräftige Reflexion erfahren können[2]), ohne festgehalten zu werden.

16. Die hier erkannte Seltenheit echter Absorption bzw. unechter Absorption mit großem Energieverlust ist auch in Einklang mit unserer Kenntnis des *kontinuierlichen Hochfrequenzspektrums*. Denn da der Elementarvorgang bei dessen Entstehung auf plötzliche Energieabgabe der erzeugenden Elektronen bis zur Größe der vollen Primärenergie zurückgeführt werden muß, so kann der der Gesamterscheinung eigentümliche geringe Nutzeffekt nur durch die relative Seltenheit des Eintritts dieses Elementarvorgangs verständlich werden.[3]) Wie weit die an Metallen beobachtete Steigerung des Nutzeffekts mit der Kathodenstrahlgeschwindigkeit auf einen etwa entsprechenden Gang der Häufigkeit echter Absorption hindeutet, ist zurzeit noch kaum mit Sicherheit zu entscheiden.

Heidelberg, Radiologisches Institut und Theoretisch-Physikalischer Apparat.

---

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 264. 1925.

2) Vgl. P. Lenard u. A. Becker, „Kathodenstrahlen", im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien u. F. Harms, Kap. IX, E.

3) Vgl. P. Lenard u. A. Becker, a. a. O. VIII, D. a.

(Eingegangen 3. Juli 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1926 № 18

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Quantisierung als Eigenwertproblem;* von *E. Schrödinger*

(Vierte Mitteilung[1])

Inhaltsübersicht: § 1. Elimination des Energieparameters aus der Schwingungsgleichung. Die eigentliche Wellengleichung. Nichtkonservative Systeme. — § 2. Ausdehnung der Störungstheorie auf Störungen, welche explizite die Zeit enthalten. Dispersionstheorie. — § 3. Ergänzungen zu § 2: Angeregte Atome, entartete Systeme, Streckenspektrum. — § 4. Erörterung des Resonanzfalles. — § 5. Verallgemeinerung für eine beliebige Störung. — § 6. Relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen. — § 7. Über die physikalische Bedeutung des Feldskalars.

§ 1. Elimination des Energieparameters aus der Schwingungsgleichung. Die eigentliche Wellengleichung. Nichtkonservative Systeme

Die Wellengleichung (18) bzw. (18″) von S. 510 der zweiten Mitteilung

$$\Delta\psi - \frac{2(E-V)}{E^2}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \tag{1}$$

bzw.

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E-V)\psi = 0, \tag{1'}$$

welche das *Fundament* der in dieser Abhandlungsreihe versuchten Neubegründung der Mechanik bildet, leidet an dem Übelstand, daß sie das Veränderungsgesetz für den „mechanischen Feldskalar" ψ nicht *einheitlich* und nicht *allgemein* ausspricht. Gleichung (1) enthält nämlich den Energie- oder Frequenzparameter E und ist, wie a. a. O. ausdrücklich betont, mit einem *bestimmten* E-Wert gültig für Vorgänge, welche

1) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 361. 489; 80. S. 437. 1926; ferner über den Zusammenhang mit der Heisenbergschen Theorie: ebendort 79. S. 734.

von der *Zeit* ausschließlich durch einen *bestimmten* periodischen Faktor abhängen

$$\psi \sim P \cdot R \cdot \left(e^{\pm \frac{2\pi i E t}{h}} \right). \tag{2}$$

Gleichung (1) ist daher in Wirklichkeit um nichts allgemeiner als die Gleichung (1'), welche dem eben genannten Umstand Rechnung trägt und die Zeit gar nicht mehr enthält.

Wenn wir also Gleichung (1) oder (1') gelegentlich als „Wellengleichung" bezeichnet haben, so geschah das eigentlich zu Unrecht, sie wäre richtiger als „Schwingungs-" oder „Amplituden"gleichung zu bezeichnen. Wir fanden aber mit ihr das Auslangen, weil ja an *diese* das Sturm-Liouvillesche Eigenwertproblem sich knüpft — ganz ebenso wie bei dem mathematisch völlig analogen Problem der freien Schwingungen von Saiten und Membranen — und nicht an die *eigentliche* Wellengleichung.

Dabei hatten wir bisher stets vorausgesetzt, daß die potentielle Energie V eine reine Koordinatenfunktion ist und *nicht* explizite von der Zeit abhängt. Es besteht aber das dringende Bedürfnis, die Theorie auf *nichtkonservative* Systeme auszudehnen, weil sich nur auf diese Weise das Verhalten des Systems unter der Einwirkung vorgegebener äußerer Kräfte, z. B. einer Lichtwelle oder eines vorüberfliegenden fremden Atoms, studieren läßt. Sobald nun aber V die Zeit explizite enthält, ist es offenbar *unmöglich*, der Gleichung (1) bzw. (1') zu genügen durch eine Funktion ψ, welche nur nach (2) von der Zeit abhängt. Man findet also dann mit der Amplitudengleichung nicht mehr das Auslangen, sondern muß auf die eigentliche Wellengleichung greifen.

Für konservative Systeme läßt sich dieselbe leicht angeben. (2) ist ja gleichbedeutend mit

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2} \psi. \tag{3}$$

Aus (1') und (3) kann man E durch Differentiationen eliminieren und erhält in leichtverständlicher symbolischer Schreibweise

$$\left(\Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right)^2 \psi + \frac{16\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0. \tag{4}$$

Dieser Gleichung hat jedes ψ zu genügen, welches nach (2), jedoch *mit beliebigem* E, von der Zeit abhängt; folglich auch

jedes ψ, das sich durch eine Fourierreihe nach der Zeit entwickeln läßt (natürlich mit Koordinatenfunktionen als Koeffizienten). Gleichung (4) ist daher offenbar die *einheitliche und allgemeine Wellengleichung für den Feldskalar* ψ.

Sie ist, wie man sieht, nicht mehr von dem ganz einfachen Typus der schwingenden Membran, vielmehr in den Koordinaten von der *vierten* Ordnung und von sehr ähnlichem Typus, wie er bei vielen Problemen der Elastizitätstheorie vorkommt.[1]) Man braucht davon jedoch keine übermäßige Komplikation der Theorie zu befürchten oder gar die Notwendigkeit einer Revision der bisher angegebenen, an Gleichung (1') anknüpfenden Methoden. Enthält V die Zeit *nicht*, so kann man, von (4) ausgehend, den Ansatz (2) machen und darnach den Operator in (4) folgendermaßen aufspalten:

$$(4') \quad \left(\Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V + \frac{8\pi^2}{h^2} E\right)\left(\Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V - \frac{8\pi^2}{h^2} E\right)\psi = 0.$$

Diese Gleichung kann man *versuchsweise* aufspalten in zwei durch „entweder — oder" verbundene Gleichungen, nämlich in Gleichung (1') und eine andere, die sich von (1') nur dadurch unterscheidet, daß in ihr der Eigenwertparameter minus E *heißt*, statt plus E, was nach (2) nicht zu neuen Lösungen führt. Die Aufspaltung von (4') ist nicht zwangläufig, weil für Operatoren nicht der Satz gilt, daß „ein Produkt nur verschwinden kann, wenn mindestens *ein* Faktor verschwindet". Dieser Mangel an Zwangläufigkeit haftet ja aber den Methoden zur Lösung partieller Differentialgleichungen auf Schritt und Tritt an. Seine nachträgliche Rechtfertigung findet das Verfahren durch den Nachweis der *Vollständigkeit* der aufgefundenen Eigenfunktionen als Funktionen der Koordinaten. Sie gestattet, in Verbindung mit der Tatsache, daß nicht nur der Realteil, sondern auch der Imaginärteil von (2) der Gleichung (4) genügt, beliebige Anfangsbedingungen für ψ und $\partial\psi/\partial t$ zu erfüllen.

Wir sehen also, daß die Wellengleichung (4), welche das Dispersionsgesetz schon in sich trägt, wirklich als Grundlage

1) Z. B. bei der schwingenden *Platte*: $\Delta\Delta u + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$. Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 8. S. 256.

der bisher entwickelten Theorie konservativer Systeme gelten kann. Ihre Verallgemeinerung für den Fall einer zeitlich variablen Potentialfunktion erfordert immerhin einige Vorsicht, weil dabei Glieder mit zeitlichen Ableitungen von V auftreten können, über die uns die Gleichung (4) nach der Art ihrer Gewinnung natürlich keinen Aufschluß geben kann. In der Tat stößt man nun bei dem Versuch, die Gleichung (4), wie sie dasteht, auf nichtkonservative Systeme zu übertragen, auf Komplikationen, die von einem Glied mit $\partial V/\partial t$ herzurühren scheinen. Ich habe daher im folgenden einen etwas anderen Weg betreten, der rechnerisch außerordentlich viel einfacher ist und den ich für prinzipiell richtig halte.

Man *muß* die Ordnung der Wellengleichung nicht auf vier hinaufdrücken, um den Energieparameter aus ihr zu entfernen. Die für die Gültigkeit von (1') erforderliche Zeitabhängigkeit von ψ läßt zich statt durch (3) auch durch

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \pm \frac{2\pi i}{h} E \psi \tag{3'}$$

ausdrücken. Man kommt dann zu einer der beiden Gleichungen

$$\Delta \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V \psi \mp \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 . \tag{4''}$$

Wir werden verlangen, daß die komplexe Wellenfunktion ψ einer dieser beiden Gleichungen genüge. Da alsdann die konjugiert komplexe Funktion $\bar{\psi}$ der *anderen* Gleichung genügt, wird man als reelle Wellenfunktion (wenn man sie benötigt) den Realteil von ψ ansehen dürfen. — Im Fall eines konservativen Systems ist (4'') mit (4) wesentlich äquivalent, da sich, wenn V die Zeit nicht enthält, der reelle Operator in das Produkt der zwei konjugiert komplexen zerlegen läßt.

§ 2. Ausdehnung der Störungstheorie auf Störungen, welche explizite die Zeit enthalten. Dispersionstheorie

Das Hauptinteresse richtet sich nicht auf Systeme, bei denen die zeitlichen Schwankungen der potentiellen Energie V von derselben Größenordnung sind, wie die räumlichen, sondern auf Systeme, die, an sich konservativ, durch Hinzutritt kleiner vorgegebener Funktionen der Zeit (und der

Koordinaten) zur potentiellen Energie *gestört* werden. Wir machen also den Ansatz:

$$V = V_0(x) + r(x, t), \tag{5}$$

wo x, wie schon früher öfters, als Vertreter der Gesamtheit der Konfigurationskoordinaten steht. Das ungestörte Eigenwertproblem ($r = 0$) sehen wir als *gelöst* an. Dann läßt sich das Störungsproblem durch *Quadraturen* lösen.

Wir wollen jedoch nicht sogleich das allgemeine Problem behandeln, sondern greifen aus der großen Zahl wichtiger Anwendungen, die unter die obige Fragestellung fallen, wegen seiner hervorstechenden Bedeutung, die eine getrennte Behandlung wohl auf alle Fälle rechtfertigt, das Problem der *Dispersionstheorie* heraus. Hier rühren die störenden Kräfte her von einem im Bereich des Atoms homogenen und synchron schwingenden elektrischen Wechselfeld, wir haben also, wenn es sich um linear polarisiertes monochromatisches Licht von der Frequenz ν handelt, für das Störungspotential den Ansatz zu machen:

$$r(x, t) = A(x) \cos 2\pi \nu t \tag{6}$$

also

$$V = V_0(x) + A(x) \cos 2\pi \nu t. \tag{5'}$$

Hier ist $A(x)$ das negative Produkt der Lichtamplitude in diejenige Koordinatenfunktion, welche *nach der gewöhnlichen Mechanik* die Komponente des elektrischen Moments des Atoms in Richtung des elektrischen Lichtvektors bedeutet (etwa $-F\sum e_i z_i$, wenn F die Lichtamplitude, e_i, z_i die Ladungen und z-Koordinaten der Massenpunkte, und das Licht in der z-Richtung polarisiert ist (wir entnehmen den zeitlich *variablen* Teil der Potentialfunktion mit ebensoviel oder ebensowenig Recht der gewöhnlichen Mechanik, wie früher, z. B. beim Keplerproblem, den *konstanten*).

Mit dem Ansatz (5') lautet Gleichung (4''):

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2}{h^2}(V_0 + A\cos 2\pi\nu t)\psi \mp \frac{4\pi i}{h}\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \tag{7}$$

Für $A = 0$ verwandeln sich diese Gleichungen durch den Ansatz:

$$\psi = u(x)\, e^{\pm \frac{2\pi i E t}{h}}, \tag{8}$$

(der jetzt zunächst *nicht* als „pars realis", sondern im eigentlichen Sinn gemeint ist), in die Amplitudengleichung (1') des ungestörten Problems, und man weiß, (vgl. § 1), daß auf diese Weise die Gesamtheit der Lösungen des ungestörten Problems gefunden wird. Es seien

$$E_k \quad \text{und} \quad u_k(x); \qquad k = 1, 2, 3 \ldots$$

die Eigenwerte und normierten Eigenfunktionen des ungestörten Problems, die wir als *bekannt* ansehen und, um uns nicht an Nebenfragen zu verlieren, die besonders zu überlegen sein werden, als *diskret* und untereinander *verschieden* annehmen wollen (nichtentartetes System ohne Streckenspektrum).

Lösungen des gestörten Problems werden wir dann, ganz genau wie im Falle eines von der Zeit unabhängigen Störungspotentials, in der Nachbarschaft *jeder* möglichen Lösung des ungestörten Problems zu suchen haben, also in der Nachbarschaft einer beliebigen Linearkombination mit konstanten Koeffizienten der [nach (8) mit den gehörigen Zeitfaktoren $e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}}$ zu beheftenden] $u_k(x)$. Die in der Nachbarschaft einer *bestimmten* Linearkombination gelegene Lösung des gestörten Problems wird physikalisch *die* Bedeutung haben, daß *sie* es ist, welche sich zunächst einstellt, wenn beim Eintreffen der Lichtwelle gerade diese bestimmte Linearkombination von freien Eigenschwingungen vorlag (vielleicht mit geringfügigen Änderungen beim Vorgang des „Aufschaukelns").

Da nun aber die Gleichung auch des gestörten Problems *homogen* ist — dieser Mangel an Analogie mit den „erzwungenen Schwingungen" der Akustik sei nachdrücklich hervorgehoben! — so genügt es offenbar, die gestörte Lösung in der Nachbarschaft jedes *einzelnen*

$$u_k(x)\, e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}} \tag{9}$$

aufzusuchen, welche man alsdann ad libitum linear kombinieren kann, ganz ebenso wie die ungestörten Lösungen.

Wir machen also jetzt zur Lösung der ersten Gleichung (7) den Ansatz:

$$\psi = u_k(x)\, e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} + w(x, t). \tag{10}$$

[Das untere Vorzeichen, d. h. die zweite Gleichung (7), lassen wir fortan beiseite, sie würde nichts Neues liefern.] Das Zusatzglied $w(x, t)$ darf als klein angesehen, sein Produkt mit dem Störungspotential darf vernachlässigt werden. Berücksichtigt man das beim Einsetzen von (10) in (7) und berücksichtigt man, daß $u_k(x)$ und E_k Eigenfunktion und Eigenwert des ungestörten Problems sind, so kommt:

$$(11)\quad \begin{cases} \Delta w - \frac{8\pi^2}{h^2} V_0 w - \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{8\pi^2}{h^2} A \cos 2\pi\nu t \cdot u_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} \\ \qquad = \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k \cdot \left(e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k + h\nu)} + e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k - h\nu)} \right). \end{cases}$$

Dieser Gleichung ist leicht und wesentlich *nur* durch den Ansatz zu genügen:

$$(12)\qquad w = w_+(x) e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k + h\nu)} + w_-(x) e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k - h\nu)},$$

wenn man die zwei Funktionen $w_\pm$ bzw. den zwei Gleichungen unterwirft

$$(13)\qquad \Delta w_\pm + \frac{8\pi^2}{h^2}(E_k \pm h\nu - V_0) w_\pm = \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k.$$

Dieser Schritt ist wesentlich *eindeutig*. Zwar scheint es zunächst, daß man zu (12) noch ein beliebiges Aggregat ungestörter Eigenschwingungen hinzufügen kann. Allein dieses Aggregat müßte klein von erster Ordnung angenommen werden (da diese Annahme über w gemacht ist) und bietet dann vorläufig kein Interesse, da es höchstens Störungen von der zweiten Ordnung hervorruft.

In den Gleichungen (13) haben wir nun endlich jene *inhomogenen* Gleichungen vor uns, auf die zu stoßen wir füglich erwarten durften — trotz des oben betonten Mangels an Analogie mit eigentlichen erzwungenen Schwingungen. Dieser Mangel an Analogie ist außerordentlich wichtig und gibt sich in den Gleichungen (13) in folgenden zwei Umständen kund. *Erstens* tritt als „zweites Glied" („erregende Kraft") nicht die Störungsfunktion $A(x)$ *allein* auf, sondern ihr *Produkt* mit der schon vorhandenen freien Schwingungsamplitude. Das ist unerläßlich, um den physikalischen Tatsachen gerecht zu werden, denn die Reaktion des Atoms auf eine einfallende Lichtwelle

hängt in eminentem Maße von dem *Zustand* ab, in welchem das Atom sich gerade befindet, während die erzwungenen Schwingungen einer Membran, Platte usw. bekanntlich ganz unabhängig sind von den eventuell übergelagerten Eigenschwingungen, mithin ein ganz unbrauchbares Bild liefern würden. *Zweitens* tritt auf der linken Seite von (13) an der Stelle des Eigenwertes, d. h. als „erregende Frequenz" nicht die Frequenz ν der Störungskraft *allein* auf, vielmehr das eine Mal ihre Summe, das andere Mal ihre Differenz gegen die der schon vorhandenen freien Schwingung. Das ist gleichfalls eine unerläßliche Forderung, denn sonst würden die Eigenfrequenzen selbst, die doch den *Term*frequenzen entsprechen, als *Resonanzstellen* fungieren, und nicht wie zu fordern ist, und wie Gleichung (13) wirklich ergibt, die *Differenzen* der Eigenfrequenzen und zwar wie man mit Befriedigung erkennt: *nur* die Differenzen einer Eigenfrequenz, *die wirklich angeregt ist*, gegen alle übrigen, *nicht* die Differenzen von Eigenfrequenzpaaren, von denen *keine* angeregt ist.

Um dies genauer zu überblicken, führen wir das Lösungsverfahren bis zu Ende. Nach wohlbekannter Methode[1]) finden wir als *eindeutige* Lösungen von (13):

$$w_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{kn}' u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu} \tag{14}$$

mit

$$a_{kn}' = \int A(x)\, u_k(x)\, u_n(x)\, \varrho(x)\, dx. \tag{15}$$

$\varrho(x)$ ist die „Dichtefunktion", d. h. diejenige Funktion der Lagekoordinaten, mit der Gleichung (1') multipliziert werden muß, um sie zu einer selbstadjungierten zu machen. Die $u_n(x)$ sind als normiert vorausgesetzt. Ferner ist vorausgesetzt, daß *$h\nu$ mit keiner der Eigenwertdifferenzen $E_k - E_n$ genau übereinstimmt.* Von diesem „Resonanzfall" wird später die Rede sein (vgl. § 4).

Bilden wir nun aus (14) nach (12) und (10) die gesamte gestörte Schwingung, so ergibt sich:

---

1) Vgl. 3. Mitteilung §§ 1 u. 2, Text bei Gleichungen (8) u. (24).

$$(16)\quad \begin{cases} \psi = u_k(x)\, e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} \\ \quad + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty} a_{kn}'\, u_n(x) \left(\frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k + h\nu)}}{E_k - E_n + h\nu} + \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k - h\nu)}}{E_k - E_n - h\nu} \right). \end{cases}$$

Es schwingen also im Störungsfalle mit jeder *freien* Schwingung $u_k(x)$ alle jene Schwingungen $u_n(x)$ in kleiner Amplitude mit, für welche $a_{kn}' \neq 0$. Es sind das genau diejenigen, welche, wenn sie mit u_k als freie Schwingungen zusammenbestehen, zu einer Ausstrahlung Anlaß geben, die (ganz oder teilweise) in der Polarisationsrichtung der einfallenden Welle polarisiert ist. Denn a_{kn}' ist ja, von einem Faktor abgesehen, nichts anderes als die in diese Polarisationsrichtung fallende Amplitudenkomponente des mit der Frequenz $(E_k - E_n)/h$ oszillierenden *elektrischen Moments* des Atoms *nach der Undulationsmechanik*, welches beim Zusammenbestehen von u_k und u_n auftritt.[1]) — Das Mitschwingen findet jedoch nicht mit der diesen Schwingungen eigentümlichen Eigenfrequenz E_n/h, auch nicht mit der Frequenz ν der Lichtwelle statt, vielmehr mit der Summe und mit der Differenz von E_k/h (d. i. die Frequenz der *einen* bestehenden *freien* Schwingung) und ν.

Als *reelle* Lösung kann der Realteil oder der Imaginärteil von (16) betrachtet werden. — Wir operieren aber im folgenden mit der komplexen Lösung selbst.

Um die Bedeutung unseres Ergebnisses für die Dispersionstheorie zu erkennen, hat man die Ausstrahlung zu untersuchen, die aus dem Zusammenbestehen der erregten Zwangsschwingungen mit der ursprünglich schon vorhandenen freien Schwingung entspringt. Bilden wir zu dem Zweck nach dem bisher stets benutzten Verfahren[2]) — eine Kritik folgt im § 7 — das Produkt der komplexen Wellenfunktion (16) in den konjugiert komplexen Wert, d. h. also die Norm der komplexen Wellenfunktion ψ. Dabei beachten wir, daß die Störungsglieder klein

1) Vgl. das Folgende und § 7.

2) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 755. 1926; ferner die Berechnung der Starkeffektintensitäten in der dritten Mitteilung. An der erstgenannten Stelle wurde statt $\psi\bar{\psi}$ der Realteil von $\psi\bar{\psi}$ vorgeschlagen. Das war ein Fehlgriff, der schon in der 3. Mitt. verbessert wurde.

sind, so daß ihre Quadrate und Produkte untereinander beiseite zu lassen sind. Man erhält nach leichter Reduktion[1]):

$$(17)\quad \psi\,\bar{\psi} = u_k(x)^2 + 2\cos 2\pi\nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_k - E_n)\,a_{kn}'\,u_k(x)\,u_n(x)}{(E_k - E_n)^2 - h\nu}\,.$$

Nach der *heuristischen Hypothese* über die elektrodynamische Bedeutung des Feldskalars ψ, die uns beim Starkeffekt des Wasserstoffs zu den richtigen Auswahl- und Polarisationsregeln und zu einer recht befriedigenden Darstellung der Intensitätsverhältnisse geführt hat, stellt die vorstehende Größe — von einer multiplikativen Konstante abgesehen — die Dichte der Elektrizität als Funktion der Raumkoordinaten und der Zeit dar, *wenn x nur drei Raumkoordinaten vertritt*, d. h. wenn es sich um das *Ein*elektronenproblem handelt. In sinngemäßer Verallgemeinerung dieser Hypothese — worüber Näheres im § 7 — sehen wir jetzt, im allgemeinen Fall, als Dichte der Elektrizität, die mit *einem* der klassisch-mechanischen Massenpunkte „verknüpft" ist, oder „von ihm herrührt" oder „ihm wellenmechanisch entspricht", folgendes an: das mit einer gewissen Konstante, der klassischen „Ladung" des betreffenden Massenpunktes, multiplizierte *Integral* von $\psi\,\bar{\psi}$ über alle diejenigen Systemkoordinaten, welche klassisch-mechanisch die Lage der *übrigen* Massenpunkte festlegen. Die gesamte Ladungsdichte in einem Raumpunkt wird dann dargestellt durch die über alle Massenpunkte erstreckte *Summe* der genannten Integrale.

Um dann irgendeine Raumkomponente des gesamten wellenmechanischen *Dipolmomentes* als Funktion der Zeit zu finden, hat man nach dieser Hypothese den Ausdruck (17) mit derjenigen Koordinatenfunktion zu multiplizieren, welche *klassisch-mechanisch* die betreffende Dipolkomponente als Funktion der Konfiguration des Punktsystems gibt, also z. B. mit

$$(18)\quad M_y = \sum e_i y_i\,,$$

---

1) Wir nehmen einfachheitshalber, wie bisher stets, die Eigenfunktionen $u_n(x)$ als *reell* an, bemerken aber, daß es unter Umständen sehr viel bequemer ja geradezu geboten ist, mit komplexen Aggregaten der reellen Eigenfunktionen zu arbeiten, z. B. bei den Eigenfunktionen des Keplerproblems mit $e^{\pm m\varphi i}$ statt mit $\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi$.

wenn es sich um das Dipolmoment in der y-Richtung handelt. Sodann hat man über *alle* Konfigurationskoordinaten zu integrieren.

Führen wir das aus. Setzen wir zur Abkürzung

$$b_{kn} = \int M_y(x)\, u_k(x)\, u_n(x)\, \varrho(x)\, dx \,. \tag{19}$$

Verdeutlichen wir ferner die Definition der a_{kn}' nach (15), indem wir uns erinnern, daß, wenn der einfallende elektrische Lichtvektor durch

$$\mathfrak{E}_x = F \cos 2\pi \nu t \tag{20}$$

gegeben ist, $A(x)$ die Bedeutung hat

$$\left\{ \begin{array}{l} A(x) = -F \cdot M_x(x) \,, \\ \text{wobei } M_x(x) = \sum e_i z_i \,. \end{array} \right. \tag{21}$$

Setzt man dann, analog mit (19),

$$a_{kn} = \int M_x(x)\, u_k(x)\, u_n(x)\, \varrho(x)\, dx \,, \tag{22}$$

so ist $a_{kn}' = -F a_{kn}$ und man findet durch Ausführung der geplanten Integration:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int M_y \psi \bar{\psi} \varrho \, dx = a_{kk} \\ \qquad + 2F \cos 2\pi \nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_n - E_k)\, a_{kn}\, b_{kn}}{(E_k - E_n)^2 - h^2 \nu^2} \end{array} \right. \tag{23}$$

für *das resultierende elektrische Moment, dem die Sekundärstrahlung zuzuschreiben ist,* zu der die einfallende Welle (20) Anlaß gibt.

Für die Ausstrahlung kommt es natürlich nur auf den zweiten, zeitlich variablen Teil an, während der erste das zeitlich konstante Dipolmoment darstellt, das mit der usprünglich bestehenden freien Schwingung eventuell verknüpft ist. Dieser variable Teil sieht ziemlich vernünftig aus und dürfte allen Anforderungen entsprechen, die man an eine „Dispersionsformel" zu stellen gewohnt ist. Man beachte vor allem das Auftreten auch derjenigen, sogenannten „negativen" Glieder, welche — in der üblichen Ausdrucksweise — der Übergangsmöglichkeit auf ein tieferes Niveau ($E_n < E_k$) entsprechen und auf welche

zuerst Kramers[1]) auf Grund korrespondenzmäßiger Überlegungen die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Überhaupt ist unsere Formel — trotz der sehr verschiedenen Bezeichnungs- und Denkweise — wohl als formal identisch mit der Kramerschen Sekundärstrahlungsformel zu bezeichnen. Der wichtige Zusammenhang der Sekundärstrahlungskoeffizienten mit den spontanen Strahlungskoeffizienten a_{kn}, b_{kn} ist in Evidenz gesetzt und zwar wird die Sekundärstrahlung auch hinsichtlich ihres Polarisationszustandes genau beschrieben.[2])

Was den Absolutbetrag der gestreuten Strahlung bzw. der induzierten Dipolmoments anlangt, so möchte ich glauben, daß auch er durch Formel (23) richtig wiedergegeben wird, obwohl ein Fehlgriff im Zahlenfaktor beim Ansetzen der oben eingeführten heuristischen Hypothese selbstverständlich im Bereich der Möglichkeit liegt. Die physikalische Dimension ist jedenfalls die richtige, denn da die Quadratintegrale der Eigenfunktionen auf Eins normiert sind, sind die a_{kn}, b_{kn} nach (18), (19), (21), (22) elektrische Momente. Das Verhältnis des induzierten Dipolmoments zum spontanen ist, wenn ν von der betreffenden Emissionsfrequenz weit ab liegt, größenordnungsmäßig gleich dem Verhältnis der potentiellen Zusatzenergie Fa_{kn} zur „Energiestufe“ $E_k - E_n$.

§ 3. Ergänzungen zu § 2: Angeregte Atome, entartete Systeme, Streckenspektrum

Der Übersichtlichkeit wegen wurden im vorigen Paragraph einige spezielle Annahmen gemacht und manche Fragen beiseite gesetzt, die nun nachträglich zu überlegen sind.

Zunächst: was geschieht, wenn die Lichtwelle das Atom

---

1) H. A. Kramers, Nature 10. Mai 1924; ebendort 30. August 1294; H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 31. S. 681. 1925. Die am letzteren Ort gegebene korrespondenzmäßige Beschreibung der Polarisation des Streulichts (Gl. 27) ist mit der unseren *formal* fast identisch.

2) Es ist wohl kaum nötig, zu sagen, daß die beiden Richtungen, die wir einfachheitshalber als „x-Richtung“ und „y-Richtung“ bezeichnet haben, nicht gerade zueinander senkrecht zu sein brauchen. Das eine ist die Polarisationsrichtung der einfallenden Welle, das andere ist diejenige Polarisationskomponente der Sekundärwelle, für die man sich gerade interessiert.

in einem Zustand antrifft, in welchem nicht, wie bisher angenommen, nur die *eine* freie Schwingung u_k angeregt ist, sondern mehrere, sagen wir einmal zwei, u_k und u_l? Wie schon oben bemerkt, sind dann im Störungsfalle einfach die zwei dem Index k und dem Index l entsprechenden Störungslösungen (16) additiv zu verknüpfen, nachdem man sie mit konstanten (eventuell komplexen) Koeffizienten beheftet hat, die der für die freien Schwingungen vorausgesetzten *Stärke* und dem Phasenverhältnis ihrer Anregung entspricht. Man überblickt wohl, ohne die Rechnung wirklich durchzuführen, daß dann in dem Ausdruck für $\psi\bar{\psi}$ und ebenso in dem Ausdruck (23) für das resultierende elektrische Moment *nicht bloß* das entsprechende lineare Aggregat der früher erhaltenen Glieder auftritt, d. h. der Ausdrücke (17) bzw. (23), einmal mit k, das andere Mal mit l geschrieben; sondern es treten außerdem noch „Kombinationsglieder" auf, und zwar *erstens*, von höchster Größenordnung, ein Glied mit

$$24) \qquad u_k(x)\,u_l(x)\,e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_l)t}$$

welches die *spontane* Ausstrahlung wiedergibt, die mit dem Zusammenbestehen der beiden *freien* Schwingungen verbunden ist; *zweitens* Störungsglieder erster Ordnung, die mit der störenden Feldamplitude proportional sind und dem Zusammenwirken der zu u_k gehörigen Zwangsschwingungen mit der freien Schwingung u_l — und der zu u_l gehörigen Zwangsschwingungen mit u_k entsprechen. Die *Frequenz* dieser in (17) bzw. (23) neuauftretenden Glieder ist, wie man wohl auch noch ohne Durchführung der Rechnung überblickt, *nicht* ν, sondern

$$(25) \qquad |\nu \pm (E_k - E_l)/h| \,.$$

(Neue *„Resonanznenner"* treten jedoch in diesen Gliedern *nicht* auf.) Man hat es also hier mit einer Sekundärstrahlung zu tun, deren Frequenz weder mit der erregenden Lichtfrequenz, noch mit einer Spontanfrequenz des Systems zusammenfällt, sondern eine Kombinationsfrequenz beider ist.

Das Vorhandensein dieser merkwürdigen Art von Sekundärstrahlung wurde zuerst von Kramers und Heisenberg a. a. O. auf Grund korrespondenzmäßiger Überlegungen postuliert, dann von Born, Heisenberg und Jordan auf Grund der Heisen-

bergschen Quantenmechanik.[1]) Experimentell nachgewiesen wurde sie, soviel mir bekannt, noch in keinem Falle. Die *vorliegende* Theorie läßt nun auch sehr deutlich erkennen, daß das Auftreten dieser Streustrahlung an besondere Bedingungen geknüpft ist, welche wohl eigens zu dem Zweck anzustellende Versuche erheischen. Erstens müssen *zwei* Eigenschwingungen u_k und u_l *kräftig* erregt sein, so daß alle Versuche ausscheiden, die an Atomen im Normalzustand angestellt sind — und das ist die überwiegende Mehrzahl. Zweitens muß mindestens *ein* dritter Eigenschwingungszustand u_n *existieren* (d. h. *möglich*, er braucht nicht *erregt* zu sein), welcher sowohl mit u_k als auch mit u_l kombiniert zu kräftiger Spontanemission führt. Denn mit dem Produkt der betreffenden Spontanemissionskoeffizienten ($a_{kn}\, b_{ln}$ und $a_{ln}\, b_{kn}$) ist die aufzufindende außergewöhnliche Streustrahlung proportional. Die Kombination (u_k, u_l) brauchte an und für sich nicht kräftig zu emittieren, es würde nichts schaden, wenn selbst — in der Sprache der älteren Theorie — dieser „Übergang verboten" wäre. Dennoch wird man praktisch auch diese Forderung hinzufügen müssen, und zwar die Forderung, daß die Linie (u_k, u_l) während des Versuches wirklich kräftig ausgesandt wird, weil das eigentlich das einzige Mittel ist, um sich zu vergewissern, daß wirklich *beide* Eigenschwingungen, und zwar in denselben Atomindividuen und in einer hinreichenden Zahl solcher, kräftig erregt sind. Bedenkt man nun, daß in den kräftigen und am meisten untersuchten Termreihen, d. i. in den gewöhnlichen *s*-, *p*-, *d*-, *f*-Reihen, die Verhältnisse meistens so liegen, daß zwei Terme, die mit einem dritten kräftig kombinieren, dies untereinander nicht tun, so erscheint wirklich eine besondere Auswahl des Versuchsobjektes und der Versuchsbedingungen nötig, um die in Rede stehende Streustrahlung mit Sicherheit erwarten zu dürfen, besonders da sie von anderer Frequenz ist als das einfallende Licht und *daher* nicht zu Dispersion oder Rotationspolarisation Anlaß geben, sondern nur als allseitiges Streulicht bemerkt werden kann.

Die oben zitierte quantenmechanische Dispersionstheorie von Born, Heisenberg und Jordan, gestattet, soweit ich es

1) Born, Heisenberg und Jordan, Ztschr. f. Phys. 35. S. 572. 1926.

übersehe, trotz ihrer großen formalen Ähnlichkeit mit der vorliegenden, dennoch *keine* Überlegungen von der eben durchgeführten Art. Denn sie spricht nur von *einer* Reaktionsweise des Atoms gegen einfallende Strahlung. Sie faßt das Atom als ein zeitloses Ganzes und vermag bisher nicht zu sagen, wie sich in ihrer Sprache die unbezweifelbare Tatsache ausdrücken läßt, daß das Atom sich zu verschiedenen Zeiten in *verschiedenen* Zuständen befinden kann und dann erwiesenermaßen in verschiedener Weise auf einfallende Strahlung reagiert.[1])

Wir wenden uns jetzt einer anderen Frage zu. Im § 2 wurden die sämtlichen Eigenwerte als *diskret* und untereinander *verschieden* vorausgesetzt. Wir lassen zunächst die zweite Voraussetzung fallen und fragen: was ändert sich, wenn *mehrfache* Eigenwerte vorkommen, d. h. wenn *Entartung* vorliegt? Vielleicht erwartet man, daß dann ähnliche Komplikationen auftreten, wie wir ihnen im Falle einer zeitlich konstanten Störung (dritte Mitteilung, § 2) begegnet sind, d. h. daß erst durch Auflösen einer „Säkulargleichung" ein der speziellen Störung angepaßtes System von Eigenfunktionen des ungestörten Atoms bestimmt und zur Durchführung der Störungsrechnung verwendet werden muß. Das trifft im Falle einer *beliebigen* Störung $r(x, t)$, wie wir sie in Gl. (5) angesetzt hatten, in der Tat zu, aber gerade im Falle der Störung durch eine Lichtwelle, Gl. (6) trifft es *nicht* zu, jedenfalls in der bisher verfolgten ersten Näherung und solange an der Voraussetzung festgehalten wird, daß die Lichtfrequenz ν mit keiner der in Betracht kommenden spontanen Emissionsfrequenzen zusammenfällt. Dann ist nämlich der Parameterwert in der für die Amplituden der Störungsschwingungen aufgestellten Doppelgleichung (13) *kein* Eigenwert und das Gleichungspaar hat stets das eindeutige Lösungspaar (14), in welchem keine verschwindenden Nenner auftreten, auch wenn E_k ein mehrfacher Eigenwert ist. Dabei sind *nicht etwa* die Summenglieder, für welche $E_n = E_k$ ist, zu unterdrücken, ebensowenig wie das Summenglied $n = k$ selbst. Bemerkenswert ist, daß durch diese Glieder — wenn eines davon wirklich, d. h. mit

1) Zu dieser Schwierigkeit, den *zeitlichen Ablauf* eines Ereignisses zu erfassen, vergleiche man besonders die Schlußworte in Heisenbergs jüngster Darstellung seiner Theorie, Math. Ann. 95. S. 683. 1926.

nichtverschwindendem a_{kn}, auftritt — auch die Frequenz $\nu = 0$ unter den Resonanzfrequenzen erscheint. Zu der „gewöhnlichen" Streustrahlung liefern diese Glieder freilich, wie man aus (23) erkennt, wegen $E_k - E_n = 0$ *keinen* Beitrag.

Die Vereinfachung, daß man auf eine eventuell vorhandene Entartung wenigstens in erster Näherung nicht besonders Rücksicht zu nehmen braucht, tritt, wie wir weiter unten überlegen werden (vgl. § 5), immer dann auf, wenn, wie es bei der Lichtwelle der Fall ist, der zeitliche Mittelwert der Störungsfunktion verschwindet oder, was dasselbe ist, wenn deren zeitliche Fourierentwicklung kein konstantes, d. h. von der Zeit unabhängiges Glied enthält.

Während also unsere *erste* Voraussetzung über die Eigenwerte — daß sie *einfach* sein sollen — sich eigentlich als eine überflüssige Vorsicht erwiesen hat, führt ein Abgehen von der *zweiten* — daß sie durchaus *diskret* sein sollen — zwar auch keine *prinzipiellen* Änderungen herbei, aber doch recht erhebliche Änderungen im äußeren Habitus der Rechnung, so ferne nämlich zu den diskreten Summen in (14), (16), (17), (23) *Integrale* über das Streckenspektrum der Gleichung (1′) hinzutreten. Die Theorie solcher Integraldarstellungen ist von H. Weyl[1], allerdings nur für gewöhnliche Differentialgleichungen entwickelt worden, doch dürfte die Übertragung auf partielle wohl gestattet sein. Der Sachverhalt ist in aller Kürze dieser.[2] Wenn die zu den inhomogenen Gleichungen (13) gehörige homogene Gleichung, d. i. die Schwingungsgleichung (1′) des ungestörten Systems, neben einem Punktspektrum auch ein Streckenspektrum besitzt, das von $E = a$ bis $E = b$ reichen möge, dann läßt sich eine willkürliche Funktion $f(x)$ natürlich nicht mehr nach den normierten diskreten Eigenfunktionen $u_n(x)$ allein entwickeln:

$$(26) \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cdot u_n(x) \quad \text{mit} \quad \varphi_n = \int f(x)\, u_n(x)\, \varrho(x)\, dx\,,$$

1) H. Weyl, Math. Ann. 68. S. 220. 1910; Gött. Nachr. 1910. Vgl. auch E. Hilb, Sitz.-Ber. d. Physik. Mediz. Soc. Erlangen 43. S. 68. 1911; Math. Ann. 71. S. 76. 1911. — Hrn. H. Weyl verdanke ich nicht nur diese Literaturangaben, sondern auch sehr wertvolle mündliche Unterweisung in diesen nicht ganz einfachen Dingen.

2) Die hier gegebene Darstellung verdanke ich Hrn. E. Fues.

sondern es muß eine Integralentwicklung nach den Eigenlösungen $u(x, E)$, welche zu den Eigenwerten $a < E < b$ gehören, hinzutreten:

$$(27) \qquad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cdot u_n(x) + \int_a^b u(x, E)\, \varphi(E)\, dE\,,$$

wobei wir zur Betonung der Analogie für die „Koeffizientenfunktion" $\varphi(E)$ absichtlich denselben Buchstaben wählen, wie für die diskreten Koeffizienten φ_n. Hat man nun die Eigenlösung $u(x, E)$ ein für allemal durch Beheftung mit einer passenden Funktion von E derart *normiert*, daß

$$(28) \qquad \int dx\, \varrho(x) \int_E^{E+\Delta} u(x, E)\, u(x, E')\, dE' = 1 \quad \text{bzw.} = 0\,,$$

je nachdem E dem Intervall E, $E + \Delta$ *angehört* oder nicht, dann ist in der Entwicklung (27) unter dem Integralzeichen zu setzen:

$$(29) \qquad \varphi(E) = \lim_{\Delta = 0} \frac{1}{\Delta} \int \varrho(\xi)\, f(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E')\, dE' \cdot d\xi\,,$$

wobei das *erste* Integralzeichen sich wie immer auf das Grundgebiet der Variablengruppe x bezieht.[1]) Die Erfüllbarkeit von (28) und die Existenz der Entwicklung (27) vorausgesetzt — welch beides, wie gesagt von Weyl für gewöhnliche Differentialgleichungen bewiesen ist — leuchtet die Bestimmung der „Koeffizientenfunktion" nach (29) fast ebenso unmittelbar ein, wie die wohlbekannte Bestimmung von Fourierkoeffizienten.

Die wichtigste und schwierigste Aufgabe im konkreten Einzelfall ist dabei die Durchführung der Normierung von $u(x, E)$, d. h. die Aufsuchung derjenigen Funktion von E mit welcher die zunächst nichtnormiert vorliegende Eigenlösung des Streckenspektrums zu multiplizieren ist, um darnach der Bedingung (28) genüge zu tun. Auch für diese praktische Aufgabe enthalten Hrn. Weyls obenzitierte Arbeiten sehr

1) Wie mir Hr. E. Fues mitteilt, darf man in praxi sehr häufig den Grenzprozeß unterdrücken und für das innere Integral $u(\xi, E$ schreiben; nämlich immer dann, wenn $\int \varrho(\xi) f(\xi) u(\xi, E) d\xi$ existiert.

wertvolle Anleitung und einige durchgerechnete Beispiele. Ein Beispiel aus der Atomdynamik ist in einer gleichzeitig in diesen Annalen erscheinenden Abhandlung des Hrn. Fues über die Intensitäten der Bandensprektren durchgeführt.

Wir wenden das jetzt auf unser Problem, d. h. auf die Auflösung des Gleichungspaares (13) für die Amplituden $w_\pm$ der Störungsschwingungen an, wobei wir jedoch nach wie vor voraussetzen, daß die *eine* erregte *freie* Schwingung u_k dem diskreten Punktspektrum angehöre. Wir entwickeln die rechte Seite von (13) nach dem Schema (27)

$$(30)\quad \frac{4\pi^2}{h^2} A(x) u_k(x) = \frac{4\pi^2}{h^2} \sum_{n=1}^{\infty} a'_{kn} u_n(x) + \frac{4\pi^2}{h^2} \int_a^b u(x, E)\, \alpha'_k(E)\, dE,$$

wo a'_{kn} durch (15) und $\alpha'_k(E)$ nach (29) durch

$$(15')\quad \alpha'_k(E) = \lim_{\Delta = 0} \frac{1}{\Delta} \int \varrho(\xi) A(\xi) u_k(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E')\, dE' \cdot d\xi$$

gegeben ist. Denkt man sich die Entwicklung (30) in (13) eingesetzt, entwickelt dann auch die gesuchte Lösung $w_\pm(x)$ in ganz analoger Weise nach den Eigenlösungen $u_n(x)$ und $u(x, E)$ und berücksichtigt, daß für die letztgenannten Funktionen die linke Seite von (13) den Wert

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E_n) u_n(x)$$

bzw.

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E) u(x, E)$$

annimmt, dann erhält man durch „Koeffizientenvergleichung" als Verallgemeinerung von (14)

$$(14')\quad w_\pm(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a'_{kn} u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu} + \frac{1}{2} \int_a^b \frac{\alpha'_k(E)\, u(x, E)}{E_k - E \pm h\nu}\, dE.$$

Die weitere Durchführung ist völlig analog mit der in § 2. Man erhält schließlich als *Zusatzglied* zu (23)

$$(23')\quad + 2\cos 2\pi\nu t \int d\xi\, \varrho(\xi) M_y(\xi) u_k(\xi) \int_a^b \frac{(E_k - E)\alpha'_k(E) u(\xi, E)}{(E_k - E)^2 - h^2\nu^2}\, dE.$$

Hier darf man die Integrationsfolge vielleicht nicht immer ohne weiteres vertauschen, weil das Integral nach ξ eventuell nicht konvergiert. Man kann jedoch — ein anschauliches Surrogat eines exakten Grenzüberganges, der hier übergangen werden möge — das Integral $\int_a^b$ in viele kleine Stücke, sagen wir von der Länge Δ zerlegen, hinreichend klein, um alle auftretenden Funktionen von E auf einem solchen Stück als konstant anzusehen, mit Ausnahme von $u(x, E)$, für welches sich das, wie aus der allgemeinen Theorie folgt, nicht durch eine feste, von ξ unabhängige Intervallteilung erreichen läßt. Dann kann man die übrigen Funktionen aus den Teilstreckenintegralen herausheben und erhält schließlich exakt als *Zusatzglied zu dem sekundärstrahlenden Dipolmoment* (23) folgendes:

$$2F\cos 2\pi\nu t \int_a^b \frac{(E-E_k)\,\alpha_k(E)\,\beta_k(E)}{(E_k-E)^2-h^2\nu^2}\,dE \tag{23''}$$

mit

$$\alpha_k(E) = \lim_{\Delta=0}\frac{1}{\Delta}\int \varrho(\xi)\,M_x(\xi)\,u_k(\xi)\cdot\int_E^{E+\Delta} u(\xi, E')\,dE'\cdot d\xi \tag{22'}$$

$$\beta_k(E) = \lim_{\Delta=0}\frac{1}{\Delta}\int \varrho(\xi)\,M_y(\xi)\,u_k(\xi)\cdot\int_E^{E+\Delta} u(\xi, E')\,dE'\cdot d\xi \tag{19'}$$

(ich bitte, die volle Analogie zu den mit gleicher Nummer, ohne Striche, versehenen Formeln von § 2 zu beachten).

Die vorstehende Rechenskizze kann natürlich nicht mehr sein als ein allgemeiner Rahmen, sie soll bloß zeigen, daß der vielerörterte Einfluß des kontinuierlichen Spektrums auf die Dispersion, der erfahrungsgemäß vorhanden zu sein scheint[1]), von der vorliegenden Theorie genau in der erwarteten Form gefordert wird, und sie sollte den Weg umreißen, auf dem das Problem rechnerisch in Angriff zu nehmen sein wird.

§ 4. Erörterung des Resonanzfalles

Wir haben bisher stets vorausgesetzt, daß die Frequenz ν der auftreffenden Lichtwelle mit keiner der in Betracht

1) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. 76. S. 71. 567. 1925; H. Kollmann u. H. Mark, Die NW. 14. S. 648. 1926.

kommenden Emissionsfrequenzen übereinstimmt. Wir nehmen nun an, es sei etwa

$$h\nu = E_n - E_k > 0\,, \tag{31}$$

wobei wir im übrigen, der einfacheren Sprechweise wegen, zu den beschränkenden Annahmen von § 2 zurückkehren (einfache, diskrete Eigenwerte, eine einzige freie Schwingung u_k erregt). Im Gleichungspaar (13) erhält dann der Eigenwertparameter die Werte

$$E_k \pm E_n \mp E_k = \begin{cases} E_n \\ 2E_k - E_n\,. \end{cases} \tag{32}$$

D. h. für das obere Zeichen liegt ein *Eigenwert*, nämlich E_n, vor. — Dann sind zwei Fälle möglich. Entweder die mit $\varrho(x)$ multiplizierte rechte Seite dieser Gleichung *steht senkrecht* auf der zugehörigen Eigenfunktion $u_n(x)$, d. h. es ist

$$\int A(x)\,u_k(x)\,u_n(x)\,\varrho(x)\,dx = a'_{kn} = 0 \tag{33}$$

oder physikalisch: u_k und u_n würden, wenn sie als freie Schwingungen nebeneinander bestehen, entweder zu gar keiner oder zu einer Spontanemission Anlaß geben, die senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes polarisiert ist. In diesem Falle besitzt auch die kritische Gleichung (13) nach wie vor eine Lösung, welche nach wie vor durch (14) gegeben ist, worin das Katastrophenglied verschwindet. Physikalisch bedeutet dies — in der alten Sprechweise — daß ein „verbotener Übergang" durch Resonanz nicht angeregt werden kann, bzw. daß ein „Übergang", auch wenn er nicht verboten ist, nicht durch Licht angeregt werden kann, das senkrecht zur Polarisationsrichtung desjenigen Lichtes schwingt, welches beim „spontanen Übergang" emittiert werden würde.

Oder zweitens, (33) ist *nicht* erfüllt. Dann besitzt die kritische Gleichung *keine* Lösung. Der Ansatz (10), der eine Schwingung annimmt, welche sich nur *wenig* — um Größen von der Ordnung der Lichtamplitude F — von der ursprünglich bestehenden freien Schwingung unterscheidet, und *unter dieser Annahme* der *allgemeinste* ist, *führt dann also nicht zum Ziel.* Es existiert dann also keine Lösung, welche sich nur um Größen von der Ordnung F von der ursprünglich bestehenden freien Schwingung unterscheidet, das einfallende

Licht hat also auf den Zustand des Systems *einen ändernden Einfluß, der in keinem Verhältnis zur Größe der Lichtamplitude steht.* Welchen? Auch dies läßt sich noch ohne neue Rechnung beurteilen, indem wir von dem Fall ausgehen, daß die Resonanzbedingung (31) nicht exakt, sondern nur angenähert erfüllt ist. Dann sieht man aus (16), daß $u_n(x)$ wegen des kleinen Nenners zu ungewöhnlich starken Zwangsschwingungen angeregt wird und daß — was nicht minder wichtig ist, — die Frequenz dieser Zwangsschwingungen sich der natürlichen Eigenfrequenz E_n/h der Eigenschwingung u_n nähert. (All das ist zwar sehr *ähnlich*, aber doch in eigenartiger Weise *anders* als bei anderweitig bekannten Resonanzphänomenen, sonst würde ich es nicht so ausführlich besprechen.)

Bei allmählicher Annäherung an die kritische Frequenz wird also die früher nicht erregte Eigenschwingung u_n, deren Möglichkeit für die Krisis verantwortlich ist, immer stärker angeregt und zugleich immer angenäherter und angenäherter mit der ihr eigentümlichen Eigenfrequenz. Im Unterschied von gewöhnlichen Resonanzphänomenen kommt aber, und zwar noch vor dem Erreichen der kritischen Frequenz, ein Augenblick, wo unsere Lösung den Sachverhalt nicht mehr richtig erfaßt, selbst unter der Annahme, daß unser, offenbar „dämpfungsfreier" Wellenansatz exakt richtig sei. Denn wir haben ja die Zwangsschwingung w als klein angesehen gegen die vorhandene freie Schwingung und [in Gleichung (11)] ein quadratisches Glied fortgelassen.

Ich glaube, die vorstehenden Überlegungen lassen bereits mit hinlänglicher Deutlichkeit durchblicken, daß die Theorie im Resonanzfalle wirklich dasjenige Resultat ergeben wird, das sie geben muß, um mit dem Woodschen Resonanzphänomen in Übereinstimmung zu sein: ein Aufschaukeln der zur Krisis Anlaß gebenden Eigenschwingung u_n zu endlicher, mit der der ursprünglich vorhandenen u_k vergleichbarer Größe, woraus dann natürlich „Spontanemission" der Spektrallinie (u_k, u_n) folgt. Ich möchte aber an dieser Stelle noch nicht versuchen, die Rechnung für den Resonanzfall wirklich durchzuführen, weil das Ergebnis doch nur von geringem Wert sein würde, solange die *Rückwirkung* der emittierten Strahlung auf das emittierende

System nicht in Rechnung gestellt ist. Eine solche Rückwirkung muß bestehen, nicht nur weil gar kein Grund vorliegt, zwischen der von außen einfallenden Lichtwelle und der vom System selbst emittierten Lichtwelle einen prinzipiellen Unterschied zu machen, sondern auch weil sonst bei einem sich selbst überlassenen System, wenn mehrere Eigenschwingungen gleichzeitig erregt sind, die Spontanemission unbegrenzt fortdauern würde. Die zu fordernde Rückkoppelung muß bewirken, daß in diesem Falle, Hand in Hand mit der Lichtemission, die höheren Eigenschwingungen allmählich abklingen und zuletzt die Grundschwingung allein übrig bleibt, die dem Normalzustand des Systems entspricht. Die Rückkoppelung ist offenbar das genaue Analogon zu der Reaktionskraft der Strahlung $\left(\frac{2e^2}{3mc^3}\ddot{v}\right)$ beim klassischen Elektron. Diese Analogie beschwichtigt auch die aufsteigende Besorgnis wegen der bisherigen Nichtberücksichtigung der Rückkoppelung. Der Einfluß des betreffenden (wahrscheinlich nicht mehr linearen) Gliedes in der Wellengleichung wird im allgemeinen gering sein, genau wie beim Elektron die Reaktionskraft der Strahlung im allgemeinen sehr gering ist gegen die Trägheitskraft und gegen die äußere Feldkraft. Im Resonanzfall jedoch wird — genau wie in der Elektronentheorie — die Koppelung mit der Eigenlichtwelle von derselben Größenordnung werden wie die mit der einfallenden und wird berücksichtigt werden müssen, wenn man das „Gleichgewicht" zwischen den verschiedenen Eigenschwingungen, das sich bei gegebener Bestrahlung einstellt, richtig berechnen will.

Ausdrücklich sei jedoch bemerkt: *zur Vermeidung einer Resonanzkatastrophe* wäre das Rückkoppelungsglied *nicht* erforderlich! Eine solche kann unter gar keinen Umständen eintreten, weil nach dem unten im § 7 bewiesenen Satz von der *Persistenz der Normierung* das Konfigurationenraumintegral von $\psi\bar{\psi}$ auch bei Einwirkung beliebiger äußerer Kräfte stets auf denselben Wert normiert bleibt — und zwar ganz automatisch, als Folge der Wellengleichungen (4″). Die Amplituden der ψ-Schwingungen können daher nicht unbegrenzt wachsen, sie haben „durchschnittlich" immer denselben Wert. Wenn *eine* Eigenschwingung aufgeschaukelt wird, so muß eine andere dafür abnehmen.

§ 5. Verallgemeinerung für eine beliebige Störung

Liegt eine *beliebige* Störung vor, wie in Gl. (5) am Anfang von § 2 zunächst vorausgesetzt war, so wird man die Störungsenergie $r(x, t)$ in eine Fourierreihe oder in ein Fourierintegral nach der Zeit entwickeln. Die Glieder dieser Entwicklung haben dann die Gestalt (6) des Störungspotentials einer Lichtwelle. Man übersieht ohne weiteres, daß man dann einfach nur in der Gl. (11) auf der rechten Seite zwei *Reihen* (oder eventuell Integrale) von imaginären e-Potenzen erhält, anstatt bloß zwei Stück. Fällt keine der erregenden Frequenzen mit einer kritischen Frequenz zusammen, so erhält man die Lösung genau auf dem in § 2 angegebenen Weg, und zwar als Fourierreihen (oder eventuell Fourierintegrale) der Zeit. Es hat wohl keinen Zweck, die formalen Entwicklungen hier hinzuschreiben und eine genauere Verfolgung einzelner Probleme liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Mitteilung. Doch muß ein wichtiger Umstand, der schon im § 3 gestreift wurde, erwähnt werden.

Unter den kritischen Frequenzen der Gleichung (13) figuriert im allgemeinen auch die Frequenz $\nu = E_k - E_k = 0$. Denn auch für sie tritt als Eigenwertparameter auf der linken Seite ein Eigenwert auf, nämlich E_k. Kommt also in der Fourierentwicklung der Störungsfunktion $r(x, t)$ die Frequenz 0, d. h. ein von der Zeit unabhängiges Glied vor, so kommt man nicht genau auf dem früheren Weg zum Ziel. Man erkennt aber leicht, wie er abzuändern ist, denn der Fall einer zeitlich konstanten Störung ist uns ja von früher her bekannt (vgl. dritte Mitteilung). Man hat dann eine kleine Verlagerung und eventuell Aufspaltung des Eigenwertes oder der Eigenwerte der erregten freien Schwingungen mit in Betracht zu ziehen, d. h. man hat im Exponenten der e-Potenz des ersten Gliedes rechter Hand der Gl. (10) statt E_k zu schreiben: E_k plus einer kleinen Konstante, der Eigenwertstörung. Diese Eigenwertstörung wird, genau wie in der dritten Mitteilung § 1 und § 2 beschrieben, aus der Forderung bestimmt, daß die rechte Seite der kritischen Fourierkomponente der hiesigen Gl. (13) auf u_k (oder eventuell: auf *allen* zu E_k gehörigen Eigenfunktionen) senkrecht stehen soll.

Die Zahl der speziellen Probleme, welche unter die Fragestellung des vorliegenden Paragraphen fallen, ist außerordentlich

groß. Durch Superposition der Störung durch ein konstantes elektrisches oder magnetisches Feld und durch eine Lichtwelle kommt man zur magnetischen und elektrischen Doppelbrechung und zur magnetischen Rotationspolarisation. Auch die Resonanzstrahlung im Magnetfeld gehört hierher, doch muß zu dem Zweck erst der im § 4 erörterte Resonanzfall einer exakten Lösung zugeführt werden. Ferner wird man die Wirkung eines am Atom vorüberfliegenden α-Partikels oder Elektrons in der angegebenen Weise behandeln können[1]), wenn die Begegnung nicht zu eng ist, um die Störung jedes der beiden Systeme aus der ungestörten Bewegung des anderen berechnen zu können. Alle diese Fragen sind eine bloße Sache der Ausrechnung, sobald die Eigenwerte und Eigenfunktionen der ungestörten Systeme bekannt sind. Es ist darum sehr zu hoffen, das es gelinge, diese Funktionen wenigstens näherungsweise auch für höhere Atome zu bestimmen, in Analogie zur näherungsweisen Bestimmung der Bohrschen Elektronenbahnen, welche zu den verschiedenen Termtypen gehören.

§ 6. Relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen

Im Anschluß an die zuletzt erwähnten physikalischen Probleme, bei denen das in dieser Mitteilungsreihe bisher gänzlich beiseite gelassene *Magnetfeld* eine wichtige Rolle spielt, möchte ich nun doch die vermutliche relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen (4″) hier ganz kurz mitteilen, wenn ich es auch vorerst nur für das Einelektronenproblem und nur mit der allergrößten Reserve tun kann. Letzteres aus zwei Gründen. Erstens beruht die Verallgemeinerung vorläufig auf rein formaler Analogie. Zweitens führt sie, wie schon in der *ersten* Mitteilung[1]) erwähnt wurde, im Falle des Keplerproblems zwar formal auf die Sommerfeldsche Feinstrukturformel und zwar mit „halbzahligem“ Azimutal-

1) Einen sehr interessanten und erfolgreichen Versuch, die Wirkung vorbeifliegender geladener Teilchen durch Fourierzerlegung ihres Feldes mit der Wirkung von Lichtwellen zu vergleichen, findet man bei E. Fermi, Ztschr. f. Phys. 29. S. 315. 1924.

1) Ann. d. Phys., 79. S. 372. 1926.

und Radialquant, was heute allgemein als korrekt angesehen wird; allein es *fehlt* noch die zur Herstellung numerisch richtiger Aufspaltungsbilder der Wasserstofflinien notwendige *Ergänzung*, die im Bohrschen Bilde durch den Goudsmit-Uhlenbeckschen Elektronendrall geliefert wird.

Die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung für das Lorentzsche Elektron läßt sich leicht in folgende Gestalt setzen

$$(34)\quad \begin{cases} \left(\frac{1}{c}\frac{\partial W}{\partial t}+\frac{e}{c}V\right)^2-\left(\frac{\partial W}{\partial x}-\frac{e}{c}\mathfrak{A}_x\right)^2-\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{e}{c}\mathfrak{A}_y\right)^2 \\ \qquad -\left(\frac{\partial W}{\partial z}-\frac{e}{c}\mathfrak{A}_z\right)^2-m^2c^2=0\ . \end{cases}$$

Hier sind e, m, c Ladung, Masse des Elektrons und Lichtgeschwindigkeit; V, $\mathfrak{A}$ sind die elektromagnetischen Potentiale des äußeren elektromagnetischen Feldes am Elektronenort. W ist die Wirkungsfunktion.

Aus der klassischen (relativistischen) Gleichung (34) suche ich nun die *Wellengleichung* für das Elektron abzuleiten durch folgendes *rein formale* Verfahren, welches, wie man leicht überlegt, auf die Gleichungen (4′) führen würde, wenn es auf die Hamiltonsche Gleichung eines in beliebigem Kraftfeld bewegten Massenpunktes der gewöhnlichen (nichtrelativistischen Mechanik angewendet wird. — Ich ersetze in (34) *nach* dem Ausquadrieren die *Größen*

$$(35)\quad \begin{cases} \frac{\partial W}{\partial t},\ \frac{\partial W}{\partial x},\ \frac{\partial W}{\partial y},\ \frac{\partial W}{\partial z}, \\ \text{bezw. durch die } \textit{Operatoren} \\ \pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t},\ \pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x},\ \pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y},\ \pm\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}\ . \end{cases}$$

Den so erhaltenen linearen Doppeloperator, ausgeübt an einer Wellenfunktion ψ setze ich gleich Null:

$$(36)\quad \begin{cases} \Delta\psi-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}\mp\frac{4\pi i e}{hc}\left(\frac{V}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t}+\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}\,\psi\right) \\ \qquad +\frac{4\pi^2e^2}{h^2c^2}\left(V^2-\mathfrak{A}^2-\frac{m^2c^4}{e^2}\right)\psi=0\ . \end{cases}$$

(Die Zeichen Δ und grad haben hier die elementare dreidimensionaleuklidische Bedeutung.) Das Gleichungspaar (36) wäre die vermutete relativistisch-magnetische Verallgemeinerung

von (4″) für den Fall eines einzigen Elektrons und zwar wäre es ebenfalls in dem Sinne zu verstehen, daß die komplexe Wellenfunktion entweder der einen oder der anderen Gleichung zu genügen hat.

Für das Wasserstoffatom läßt sich aus (36) die Sommerfeldsche Feinstrukturformel genau nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode gewinnen und ebenso läßt sich (unter Vernachlässigung des Gliedes mit $\mathfrak{H}^2$) der normale Zeemaneffekt ableiten, sowie auch die wohlbekannten Auswahl- und Polarisationsregeln nebst Intensitätsformeln; sie folgen aus den am Ende der dritten Mitteilung angeführten Integralrelationen zwischen den Kugelfunktionen.

Aus den im ersten Absatz dieses Paragraphen genannten Gründen verzichte ich vorläufig auf die ausführliche Wiedergabe dieser Rechnungen und beziehe mich auch im folgenden Schlußparagraphen auf die „klassische" und nicht auf die noch unvollkommene relativistisch-magnetische Fassung der Theorie.

§ 7. Über die physikalische Bedeutung des Feldskalars

Im § 2 wurde die früher für das *Ein*elektronenproblem verwendete heuristische Hypothese über die elektrodynamische Bedeutung des Feldskalars ψ kurzerhand auf ein beliebiges System geladener Massenpunkte verallgemeinert und eine eingehendere Besprechung dieses Vorgehens in Aussicht gestellt. Wir hatten dort die Dichte der Elektrizität in einem beliebigen Raumpunkt folgendermaßen berechnet: man greift *einen* Massenpunkt heraus, hält das Koordinatentripel, welches nach der gewöhnlichen Mechanik *seine* Lage beschreibt, fest, integriert $\psi\bar{\psi}$ über alle übrigen Systemkoordinaten und multipliziert das Ergebnis mit einer gewissen Konstante, der „Ladung" des herausgegriffenen Massenpunktes; in der nämlichen Weise verfährt man mit jedem Massenpunkt (Koordinatentripel), wobei dem jeweils herausgegriffenen Massenpunkt jedes Mal dieselbe Lage erteilt wird, nämlich die Lage desjenigen *Raum*punktes, in welchem man die Elektrizitätsdichte kennen zu lernen wünscht. Letztere ist gleich der algebraischen Summe der Teilresultate.

Diese Vorschrift ist nun gleichbedeutend mit der folgenden Auffassung, welche die eigentliche Bedeutung von ψ besser

hervortreten läßt. $\psi\bar{\psi}$ ist eine Art *Gewichtsfunktion* im Konfigurationenraum des Systems. Die *wellenmechanische* Konfiguration des Systems ist eine *Superposition* vieler, streng genommen *aller*, kinematisch möglichen punktmechanischen Konfigurationen. Dabei steuert jede punktmechanische Konfiguration mit einem gewissen *Gewicht* zur wahren wellenmechanischen Konfiguration bei, welches Gewicht eben durch $\psi\bar{\psi}$ gegeben ist. Wenn man Paradoxien liebt, kann man sagen, das System befindet sich gleichsam in allen kinematisch denkbaren Lagen gleichzeitig, aber nicht in allen „gleich stark". Bei makroskopischen Bewegungen zieht sich die Gewichtsfunktion praktisch auf ein kleines Gebiet von praktisch nicht unterscheidbaren Lagen zusammen, dessen Schwerpunkt im Konfigurationenraum makroskopisch wahrnehmbare Strecken zurücklegt. Bei mikroskopischen Bewegungsproblemen interessiert jedenfalls *auch*, und für gewisse Fragen sogar *in erster Linie*, die wechselnde *Verteilung* über das Gebiet.

Diese Umdeutung mag im ersten Augenblick choquieren, nachdem wir bisher oft in so anschaulich konkreter Form von den „ψ-Schwingungen" als von etwas ganz Realem gesprochen haben. Etwas greifbar Reales liegt ihnen ja aber auch nach der jetzigen Auffassung zugrunde, nämlich die höchst realen, elektrodynamisch wirksamen Fluktuationen der elektrischen Raumdichte. Die ψ-Funktion soll nicht mehr und nicht weniger sein bzw. leisten, als daß sie gestattet, die Gesamtheit dieser Fluktuationen durch eine einzige partielle Differentialgleichung mathematisch zu beherrschen und zu übersehen. Daß die ψ-Funktion selbst im allgemeinen nicht direkt dreidimensional räumlich interpretiert werden kann und darf, so sehr das Einelektronenproblem dazu verleitet, weil sie eben im allgemeinen eine Funktion im Konfigurationenraum, nicht im wirklichen Raum ist, ist zu wiederholten Malen hervorgehoben worden.[1])

Von einer Gewichtsfunktion im oben dargelegten Sinne wird man wünschen, daß ihr Integral über den ganzen Konfigurationenraum beständig auf ein und denselben unveränderlichen Wert, am liebsten auf Eins, normiert bleibe. In der Tat überzeugt man sich leicht, daß dies notwendig ist, damit

1) Ann. d. Phys. 79. S. 526. 754. 1926.

nach den obigen Definitionen die Gesamtladung des Systems konstant bleibe. Und zwar ist diese Forderung selbstverständlich auch für nichtkonservative Systeme zu stellen. Denn es darf natürlich die Ladung eines Systems sich nicht ändern, wenn z. B. eine Lichtwelle einfällt, eine Zeitlang andauert, dann wieder aufhört. (NB.: Das gilt auch für Ionisationsprozesse. Ein abgetrenntes Teilchen ist zunächst weiter mit zum System zu rechnen, bis die Abtrennung auch *logisch* — durch Aufspaltung des Konfigurationenraums — vollzogen wird.)

Es fragt sich nun, ob diese zu fordernde *Persistenz der Normierung* durch die Änderungsgleichungen (4″) von S. 112, denen ψ unterworfen ist, auch wirklich garantiert wird. Wäre es nicht der Fall, so wäre das für unsere ganze Auffassung ziemlich katastrophal. Glücklicherweise ist es der Fall. Bilden wir

$$\frac{d}{dt}\int \psi\bar{\psi}\varrho\,dx = \int\left(\psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial t}+\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)\varrho\,dx\,. \tag{37}$$

Nun genügt ψ der einen von den beiden Gleichungen (4″), $\bar{\psi}$ also der anderen. Daher wird vorstehendes Integral, von einer multiplikativen Konstante abgesehen:

$$\int(\psi\,\Delta\bar{\psi}-\bar{\psi}\,\Delta\psi)\varrho\,dx = 2i\int(J\,\Delta R - R\,\Delta J)\varrho\,dx\,, \tag{38}$$

wobei für den Augenblick

$$\psi = R + iJ$$

gesetzt ist. Das Integral (38) verschwindet nach dem Greenschen Satz identisch; die einzige Bedingung, welcher die Funktionen R und J dafür zu genügen haben — hinreichend stark im Unendlichen zu verschwinden — bedeutet physikalisch nichts anderes, als daß das betrachtete System praktisch auf einen *endlichen* Bereich beschränkt sei.

Man kann das Vorstehende noch etwas anders wenden, indem man nicht gleich über den ganzen Konfigurationenraum integriert, sondern bloß den zeitlichen Differentialquotienten der Gewichtsfunktion durch die Greensche Umformung in eine Divergenz verwandelt. Man erhält dadurch Einblick in die Strömungsverhältnisse, zunächst der Gewichtsfunktion und durch sie: der Elektrizität. Die beiden Gleichungen

$$(4') \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = \dfrac{h}{4\pi i}\left(\Delta - \dfrac{8\pi^2}{h^2} V\right)\psi \\ \dfrac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = -\dfrac{h}{4\pi i}\left(\Delta - \dfrac{8\pi^2}{h^2} V\right)\bar{\psi} \end{cases}$$

multipliziere man mit $\varrho\,\bar{\psi}$ bzw. $\varrho\,\psi$ und addiere sie:

$$(39) \qquad \frac{\partial}{\partial t}(\varrho\,\psi\,\bar{\psi}) = \frac{h}{4\pi i}\,\varrho\cdot(\bar{\psi}\,\Delta\psi - \psi\,\Delta\bar{\psi})\,.$$

Um die Umformung der rechten Seite in extenso durchzuführen, muß man sich an die explizite Gestalt unseres mehrdimensionalen nichteuklidischen Laplaceschen Operators erinnern[1]):

$$(40) \qquad \varrho\,\Delta = \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k}\left[\varrho\, T_{p_k}\left(q_l, \frac{\partial \psi}{\partial q_l}\right)\right]\,.$$

Man findet dann leicht durch eine kleine Umformung:

$$(41) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}(\varrho\,\psi\,\bar{\psi}) = \dfrac{h}{4\pi i}\displaystyle\sum_k \frac{\partial}{\partial q_k}\left[\varrho\bar{\psi}\, T_{p_k}\left(q_l, \frac{\partial \psi}{\partial q_l}\right) - \right. \\ \qquad\qquad \left. - \varrho\,\psi T_{p_k}\left(q_l, \dfrac{\partial \bar{\psi}}{\partial q_l}\right)\right]\,. \end{cases}$$

Die rechte Seite erscheint als Divergenz eines mehrdimensionalen reellen Vektors, welcher offenbar als die *Stromdichte der Gewichtsfunktion* im Konfigurationenraum zu interpretieren ist. Gl. (41) ist die *Kontinuitätsgleichung* der Gewichtsfunktion.

Aus ihr kann man die *Kontinuitätsgleichung der Elektrizität* gewinnen, und zwar gilt eine solche einzeln für die „von jedem einzelnen Massenpunkt herrührende" Ladungsdichte. Fassen wir etwa den α-ten Massenpunkt ins Auge, seine „Ladung" sei e_α, seine Masse m_α, sein Koordinatenraum sei einfachheitshalber durch kartesische Koordinaten beschrieben, x_α, y_α, z_α. Wir bezeichnen das Produkt der Differentiale der *übrigen* Koordinaten abkürzend mit dx'. Über sie integriere man die

---

1) Ann. d. Phys. 79. S. 748. 1926, Gleichung (31). Die dort mit $\Delta_p{}^{-\frac{1}{2}}$ bezeichnete Größe ist unsere „Dichtefunktion" $\varrho(x)$ (z. B. $r^2\sin\vartheta$ für ein Polarkoordinatentripel). T ist die kinetische Energie als Funktion der Lagekoordinaten und *Impulse*, der Index bei T meint die Ableitung nach einer Impulskoordinate. — In Gleichung (31) und (32) a. a. O. wurde leider versehentlich der Index k zweimal verwendet, einmal als Summationsindex, dann aber auch als repräsentativer Index im Argument der Funktionen.

Gl. (41), bei *festem* x_a, y_a, z_a. Bei dieser Integration fallen rechter Hand alle Glieder fort bis auf drei, und man erhält:

$$(42)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\left[e_a\int \psi\bar{\psi}\,dx'\right] = \dfrac{h e_a}{4\pi i m_a}\left\{\dfrac{\partial}{\partial x_a}\left[\int\left(\bar{\psi}\dfrac{\partial\psi}{\partial x_a}-\psi\dfrac{\partial\bar{\psi}}{\partial x_a}\right)dx'\right]+\right. \\ \quad\left. +\dfrac{\partial}{\partial y_a}\left[\int\left(\bar{\psi}\dfrac{\partial\psi}{\partial y_a}-\psi\dfrac{\partial\bar{\psi}}{\partial y_a}\right)dx'\right]+\cdot\right\} \\ \quad = \dfrac{h e_a}{4\pi i m_a}\,\mathrm{div}_a\left[\int\left(\bar{\psi}\,\mathrm{grad}_a\,\psi-\psi\,\mathrm{grad}_a\,\bar{\psi}\right)dx'\right]. \end{cases}$$

In dieser Gleichung haben div und grad die gewöhnliche dreidimensional-euklidische Bedeutung und es sind x_a, y_a, z_a als kartesische Koordinaten des wirklichen Raumes aufzufassen. Die Gleichung ist die Kontinuitätsgleichung *der* Ladungsdichte die „vom α-ten Massenpunkt herrührt". Bildet man die übrigen analog und addiert alle, so erhält man die pauschale Kontinuitätsgleichung. Es ist natürlich zu betonen, daß, wie stets in solchen Fällen, die Auffassung der Integrale rechter Hand als *Komponenten der Stromdichte* nicht absolut zwangläufig ist, weil ein divergenzfreier Vektor hinzutreten könnte.

Um ein Beispiel zu geben, erhält man für das konservative *Ein*elektronenproblem, wenn ψ durch

$$(43)\quad \psi = \sum_k c_k u_k e^{2\pi i\nu_k t + i\vartheta_k} \qquad (c_k,\ \vartheta_k \text{ reelle Konstante})$$

gegeben ist als *Stromdichte* J

$$(44)\quad \begin{cases} J = \dfrac{h e_1}{2\pi m_1}\displaystyle\sum_{(k,l)} c_k c_l\,(u_l\,\mathrm{grad}\,u_k - u_k\,\mathrm{grad}\,u_l) \\ \qquad\cdot\sin\left[2\pi(\nu_k-\nu_l)t+\vartheta_k-\vartheta_l\right]. \end{cases}$$

Man sieht, und das gilt allgemein für konservative Systeme — daß, wenn nur eine einzige Eigenschwingung erregt ist, die Stromkomponenten verschwinden und die Verteilung der Elektrizität zeitlich konstant wird; welch letzteres man ja auch unmittelbar übersieht, da $\psi\bar{\psi}$ zeitlich konstant wird. Das trifft auch dann noch zu, wenn zwar mehrere Eigenschwingungen erregt sind, aber alle zum selben Eigenwert gehören. Dagegen braucht die Stromdichte dann nicht mehr zu verschwinden, sondern es kann und wird im allgemeinen eine *stationäre* Stromverteilung vorliegen. Da im ungestörten Normalzustand das eine oder das andere jedenfalls zutrifft, kann man in gewissem Sinne von einer *Rückkehr zu elektrostatischen und magneto-*

statischen Atommodellen sprechen. Damit findet die Strahlungslosigkeit des Normalzustandes allerdings eine verblüffend einfache Lösung.

Ich hoffe und glaube, daß die vorstehenden Ansätze sich zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Atome und Moleküle und weiterhin auch zur Erklärung der Elektrizitätsströmung in festen Körpern als nützlich erweisen werden.

Eine gewisse Härte liegt ohne Zweifel zurzeit noch in der Verwendung einer *komplexen* Wellenfunktion. Würde sie *grundsätzlich* unvermeidlich und nicht eine bloße Rechenerleichterung sein, so würde das heißen, daß grundsätzlich *zwei* Wellenfunktionen existieren, die erst *zusammen* Aufschluß über den Zustand des Systems geben. Diese etwas unsympathische Folgerung läßt, wie ich glaube, die sehr viel sympathischere Deutung zu, daß der Zustand des Systems durch eine reelle Funktion und ihre Ableitung nach der Zeit gegeben ist. Daß wir hierüber noch keinen genaueren Aufschluß geben können, hängt damit zusammen, daß wir in dem Gleichungspaar (4″) nur das — für die Rechnung allerdings außerordentlich bequeme — *Surrogat* einer reellen Wellengleichung von wahrscheinlich der vierten Ordnung vor uns haben, deren Aufstellung mir jedoch im nichtkonservativen Fall nicht gelingen wollte.

Zürich, Physikalischen Institut der Universität.

(Eingegangen 21. Juni 1926)

2. *Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen;* von *A. Rubinowicz*

(Antwort auf die Erwiderung von F. Kottler)

Zu den *mathematischen* Entwicklungen, die Hr. Kottler in einer Arbeit (A)[1]) über die Kirchhoffsche Theorie der Beugung bringt, habe ich in einer Note (III) einige Bemerkungen gemacht. Hrn. K.s darauf bezügliche Erwiderung (C) zwingt mich nun zu einer Antwort. Darin will ich mich mit seinen physikalischen Anschauungen und mathematischen Entwicklungen von A, B und C nur insoweit auseinandersetzen, als es eben erforderlich ist, um die von Hrn. K. in C gegen meine Note III angeführten Argumente zu widerlegen. Die Ausführungen des Hrn. K. sollen dabei möglichst in der gleichen Reihenfolge wie er sie vorbringt, besprochen werden.

ad 1. *Die Kirchhoffsche Lösung und das Sprungwertproblem.* Hr. K. behauptet hier, es wäre die Tatsache, daß die Kirchhoffsche Lösung *am schwarzen Schirme* einen Sprung um das direkt einfallende Licht erleidet, „schon Henri Poincaré in seiner Théorie mathématique de la lumière (1889) bekannt" gewesen.

Demgegenüber ist festzustellen: Dieser Tatbestand wird von Poincaré nicht erwähnt. Poincaré erstreckt ferner das Kirchhoffsche Integral über die Beugungs*öffnung*, d. h. über irgendeine den beugenden Rand überspannende Fläche. *Diese Funktion* (in I mit $u_{\text{Kirch.}}$ bezeichnet) *hat an dem Kirchhoffschen Schirme keinen Sprung* (vgl. I, Fig. 3b). Hier verhält sie sich vollkommen regulär. Der Sprung dieser Funktion $u_{\text{Kirch.}}$ liegt vielmehr in der den beugenden Rand überspannen-

1) Die Arbeiten von F. Kottler über die Kirchhoffsche Theorie der Beugung (Ann. d. Phys. **70.** S. 405. 1923; **71.** S. 457. 1923; **75.** S. 634. 1924) sollen im folgenden mit A, B bzw. C, die Arbeiten des Verfassers über den gleichen Gegenstand (Ann. d. Phys. **53.** S. 257. 1917; **73.** S. 339. 1924; **74.** S. 459. 1924) mit I, II bzw. III bezeichnet werden. Die Abhandlung von A. Sommerfeld in der Zeitschr. f. Math. u. Phys. **46.** S. 11. 1901 wird im folgenden unter S, die von W. Voigt in den Gött. Nachr., math. phys. Kl. 1899, S. 1 unter V angeführt.

den Fläche, über die Poincaré das Kirchhoffsche Integral erstreckt. Schließlich stellt $u_{\text{Kirch.}}$ die Lichtverteilung nur an der von der Lichtquelle abgewandten Seite des Schirmes und nicht auch an seiner beleuchteten Seite richtig dar (vgl. das oben angeführte Buch von Poincaré, § 85, letzter Absatz). Zur Feststellung der Sprunges am Schirme ist es jedoch unerläßlich, eine Funktion zu verwenden, die die Lichtverteilung zu beiden Seiten des Schirmes richtig wiedergibt.

Um zur Tatsache zu gelangen, daß die im ganzen Raume die Lichtverteilung richtig darstellende Funktion (die in I mit $u_{\text{phys.}}$ bezeichnet wird) am Kirchhoffschen Schirme einen Sprung erleidet, muß man daher entweder $u_{\text{Kirch.}}$ durch die den beugenden Rand überspannende Fläche hindurch auf die der Lichtquelle zugewandte Seite des Schirmes gemäß der Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ fortsetzen (wie dies in I, S. 264 geschehen ist); oder aber man muß für die Lichtverteilung eine schon Kirchhoff bekannte Integraldarstellung wählen[1]), die im ganzen physikalischen Raume gilt (I, Nachschrift bei der Korrektur S. 278), welchen Weg auch Hr. K. gegangen ist (A, S. 407 und 410).

Keiner dieser beiden Wege wird von Poincaré angedeutet (vgl. hierzu Poincaré, a. a. O., insbesondere § 85, letzterAbsatz); Hr. K. irrt also, wenn er in dieser Hinsicht Poincaré die Priorität zuspricht. Ich muß daher meine Behauptung, daß „soweit ich die Literatur kenne, auf Grund bekannter Sätze aus der Theorie der Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ zuerst in meiner Arbeit I" (vgl. III) auf das Vorhandensein des Sprunges an dem Kirchhoffschen Schirme „ausdrücklich hingewiesen" wurde, voll und ganz aufrechterhalten.

Im übrigen muß ich feststellen, daß Hrn. K.s Darstellung des in Rede stehenden Tatbestandes in A keineswegs den Eindruck macht, als ob er hier eine alte, schon Poincaré oder sonst jemandem bekannte Tatsache anführen würde. Die Kapitelüberschrift in A, S. 410 „Eine *neue* mathematische Interpretation der Kirchhoffschen Lösung: ‚Sprungwerte' anstatt ‚Randwerte'"[2]), ferner die Stelle an der Poincaré von Hrn. K. in diesem Kapitel zitiert wird, (A, S. 411), sowie

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über math. Optik, Leipzig 1891.
2) „neue" bei Hrn. K. nicht kursiv gedruckt.

insbesondere die Sätze, auf die Hr. K. bei Poincaré[1]) verweist, lassen vielmehr keinen Zweifel darüber aufkommen, daß Hr. K. in A das Vorhandensein der Sprungwerte am Kirchhoffschen Schirme als einen neuen, aus den Poincaréschen Sätzen von ihm gefolgerten Tatbestand hinstellen will.

Der Eindruck, den die angeführte Stelle hinterläßt, wird auch nicht im mindesten durch die Bemerkung des Hrn. K. in seiner letzten Note C, S. 649 gemildert, daß er „berechtigt war, von einer neuen mathematischen Interpretation der Kirchhoffschen Lösung zu sprechen", „weil es einen Unterschied ausmacht, ob man die Existenz des Sprunges als einen Nebenumstand bei einer angenäherten Lösung eines Randwertproblems ansieht, oder als Grundlage einer strengen Lösung eines neuen Beugungsproblems". Er übersieht nämlich dabei die allein ausschlaggebende Tatsache, daß es bei einer rein mathematischen Untersuchung einer Funktion nur auf die Feststellung ihrer mathematischen Eigenschaften und nicht darauf ankommt, ob diese Funktion außerdem noch als angenäherte Lösung eines Randwertproblems angesehen wird oder nicht. Die mathematischen Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung sind aber, soweit es sich um die Wellengleichung handelt, schon in meiner Arbeit I vollständig klargestellt. Auch ist die Existenz des Sprunges am Schirme bei mir kein „Nebenumstand", da diese Eigenschaft der Kirchhoffschen Lösung eine wesentliche Voraussetzung des Eindeutigkeitsbeweises darstellt.

Daß sich meine Bemerkungen in III lediglich auf die mathematischen Betrachtungen des Hrn. K. beziehen, dürfte wohl niemand mißverstehen. Dennoch erachtet es aber Hr. K. als notwendig, den Nachweis zu führen, daß die Priorität bezüglich seiner physikalischen Auffassung des schwarzen Schirmes, der seiner Ansicht nach „durch ein Sprungwertproblem und nur durch ein solches zu erfassen ist", (C, S. 646) einzig und allein nur ihm zukommt. Dieser Nachweis ist jedoch gänzlich überflüssig, da ich es nie beabsichtigt habe,

1) An der von Hrn. K. in A angeführten Stelle (§§ 79 und 80 des oben zitierten Buches von Poincaré) wird der schwarze Schirm überhaupt nicht erwähnt. Diese beiden Paragraphen enthalten lediglich eine Ableitung der bekannten Sätze über das Verhalten einer Lösung der Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ an einer Fläche, die mit einer einfachen und einer Doppelschicht von Erregungspunkten belegt ist.

Hrn. K.s vollständig unhaltbare physikalische Auffassung des schwarzen Schirmes zu der meinen zu machen. Kein Physiker wird wohl im Ernste *im allgemeinen Falle* einen schwarzen Schirm exakt so definieren, daß er für das direkt einfallende Licht vollständig undurchsichtig, für die Beugungswelle aber vollständig durchsichtig ist (vgl. A, S. 441 u. B, S. 478). Ein solcher Schirm der sich gegenüber dem direkt einfallenden Lichte anders verhält als gegenüber dem von der beugenden Kante kommenden, läßt sich in Wirklichkeit auch nicht annähernd realisieren und ist auch theoretisch als exakter Grenzbegriff, wie etwa der vollkommen blanke Schirm, weder vom Standpunkte der Maxwellschen noch sonst irgendeiner anderen Lichttheorie zu erfassen. Eine solche Definition des schwarzen Schirmes widerspricht auch im allgemeinen Falle der Forderung, die zweifellos an jeden schwarzen Schirm zu stellen ist, daß der Energiefluß in jedem Punkte des schwarzen Schirmes, wenigstens im Mittel der Zeit, stets nach dem Inneren des Schirmes gerichtet sei (vgl. V und S). Ist nämlich der beugende Schirmrand vorgegeben, der Verlauf des zugehörigen Kirchhoffschen Schirmes aber keinen besonderen Einschränkungen unterworfen, so wird man im allgemeinen an der Schattenseite des Schirmes solche Punkte angeben können, in denen die Beugungswelle aus dem Schirme heraustritt, während sonst an dieser Stelle keine weitere Lichtbewegung vorhanden ist. In solchen Punkten des Schirmes wird aber der Energiefluß eine Richtung aus dem Schirme heraus besitzen. Wir sehen also: Für Schirme von beliebiger Gestalt wird durch die Forderung, daß hier ein durch das einfallende Licht vorgegebener Sprung vorhanden ist, noch keinesfalls die „Schwärze" des Schirmes gesichert. Darüber hat auch noch die Gestalt des Schirmes zu entscheiden. Da also im allgemeinen Falle der Kirchhoffsche Schirm keineswegs überall schwarz ist, muß man es vom physikalischen Standpunkte auf das Entschiedenste ablehnen, ihn ganz allgemein zur ausschließlichen Grundlage einer exakten Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen zu wählen.

Der von Hrn. K. vertretenen Auffassung der Kirchhoffschen Lösung muß man vielmehr den bisherigen Voigt-Sommerfeldschen Standpunkt entgegenstellen. Als die wesentlichsten Merkmale eines schwarzen Schirmes sind nach Sommerfeld anzusehen: „die Vernichtung der auffallenden Energie,

das Fehlen jeder Reflexion an der Oberfläche und die ungestörte oder nur wenig gestörte Ausbreitung des Lichtes in der Umgebung des schwarzen Schirmes" (S, S. 14). Ferner ist nach Voigt und Sommerfeld zu verlangen, daß der Poyntingsche Vektor der Energieströmung an der Oberfläche eines schwarzen Schirmes, wenigstens im Mittel der Zeit, nach dem Inneren des Schirmes gerichtet sei. Physikalisch ist der schwarze Schirm durch diese Forderungen noch in keiner Weise eindeutig bestimmt und bei einem seiner Natur nach physikalisch nicht eindeutig bestimmten Probleme kann man auch keine eindeutige mathematische Lösung verlangen (S, S. 14), wie Hr. K. es tut. Die Kirchhoffsche Lösung ist daher als ein physikalisch keineswegs irgendwie besonders ausgezeichneter Spezialfall innerhalb der Mannigfaltigkeit der in entsprechenden Riemannschen Räumen verzweigten Voigt-Sommerfeldschen Lösungen anzusehen (I, S. 268). Insbesondere hat die Kirchhoffsche Lösung mit allen anderen Voigt-Sommerfeldschen Lösungen die eben erwähnte Eigenschaft gemeinsam, daß über die Tatsache, ob bei einer vorgegebenen Funktion ein Schirm als schwarz zu betrachten ist oder nicht, abgesehen von der beugenden Kante auch der weitere Verlauf des Schirmes zu entscheiden hat. Der Umstand, daß die Kirchhoffsche Lösung, bei einer gemäß der Wellengleichung erfolgenden Fortsetzung, in den nichtphysikalischen Blättern des Riemannschen Raumes Lichtquellen besitzt, widerspricht zwar dem Wortlaut der dies ausschließenden Voigtschen Forderung[1]), nicht aber dem ganzen Gedankenkreise der Voigt-Sommerfeldschen Anschauungen. Diese Voigtsche Forderung hat nämlich nur die Bedeutung, daß in einem Falle, wo sie nicht erfüllt ist, im allgemeinen der schwarze Schirm nicht die oben angeführten Eigenschaften aufweisen wird. Da jedoch offenbar nur die früher angegebenen Bedingungen, die sich auf den schwarzen Schirm selbst und auf den physikalischen Raum beziehen, eine physikalische Bedeutung besitzen, wird man, meines Erachtens, dem Geiste der Voigt-Sommerfeldschen

1) Mit den Forderungen von Sommerfeld (S, S. 14) ist der hier eingenommene Standpunkt jedoch im besten Einklange. Sommerfeld erklärt es ja sogar für zulässig, daß die Fortsetzung der Funktion aus dem physikalischen Blatte in die nichtphysikalischen Blätter gemäß anderen als den Maxwellschen Gleichungen erfolgen kann, wenn nur dadurch keine Reflexionen in das physikalische Blatt bedingt werden.

Forderungen auch in dem Falle gerecht, wo sich zwar in den nichtphysikalischen Blättern Lichtquellen befinden, sobald nur ihre Lagen, Amplituden und Phasen so abgeglichen sind, daß dadurch die übrigen Voigt-Sommerfeldschen Forderungen nicht verletzt werden. Daß in den Fällen, wo Lichtquellen in den nichtphysikalischen Blättern des Riemannschen Raumes auftreten, die Analogie zwischen dem schwarzen Schirme und der Wienschen Realisierung des in der Theorie der Wärmestrahlung auftretenden schwarzen Körpers verloren geht, hat offenbar nur die Bedeutung, daß man nicht ausnahmslos alle schwarzen Schirme der Optik mit dem Wienschen schwarzen Körper in Parallele setzen darf. Bei materiellen Schirmen ist dies eigentlich ganz selbstverständlich.

Schließlich möchte ich noch betonen: Wenn uns auch die Feststellung der mathematischen Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung am beugenden Schirme zeigt, daß der Kirchhoffsche Schirm nicht in allen Fällen schwarz ist, so wird dadurch die Bedeutung der Kirchhoffschen Beugungstheorie keineswegs gemindert. In allen Fällen, wo der Verlauf der Schirme und der beugenden Kante gewissen Einschränkungen unterworfen wird, kann man den Kirchhoffschen Schirm als schwarz ansehen.[1]) Aber auch in allen übrigen Fällen ist uns die Kirchhoffsche Lösung unerläßlich als eine Näherung, die die optischen Erscheinungen in der Nähe der Schattengrenze auch bei Schirmen aus beliebigem Material ganz gut wiedergibt.

Damit wäre mein Standpunkt auch gegenüber den von Hrn. K. unter a) bis d) vorgebrachten Bemerkungen im allgemeinen präzisiert. Im einzelnen habe ich nur noch nachstehendes vorzubringen:

ad a) Hr. K. tadelt hier, daß ich in I, § 4 untersucht habe, „inwieweit das Kirchhoffsche Verfahren die Beugung an einem vollkommen blanken Schirme approximieren kann" und behauptet, daß eine Lösung des Sprungwertproblemes „auch nicht annähernd für ein Randwertproblem herangezogen werden" darf. „Die praktische Gültigkeit der Kirchhoffschen

1) In diesem Sinne ist auch die Feststellung in I, S. 267 zu verstehen, daß der Kirchhoffsche Schirm schwarz sei. Vgl. die weiter unten auf S. 267 und auf S. 268 folgenden Bemerkungen über die Stellung der Kirchhoffschen Lösung in der Mannigfaltigkeit der Voigt-Sommerfeldschen Funktionen.

Lösung bei allen Schirmen und kleinen Beugungswinkeln" kann dabei, nach Ansicht des Hrn. K., nichts beweisen. Dieser Standpunkt ist vollständig ungerechtfertigt. Prinzipiell ist absolut kein Hindernis vorhanden, die Lösung einer Randwertaufgabe in gewissen Gebieten durch Lösungen des Sprungwertproblemes angenähert darzustellen. Und gerade eben die Tatsache, daß die in Frage stehende, in I, § 4 angeführte Sommerfeldsche Näherung (für ebene blanke Schirme mit beliebigen Beugungsöffnungen), von der von vornherein feststeht, daß sie die Randbedingungen an der Schattenseite der Schirme erfüllt, in der Nähe der Schattengrenze die Beugungserscheinungen befriedigend wiedergibt, drängt geradezu die Frage auf, inwieweit sie im ganzen Raume die Beugung an einem blanken Schirme approximieren kann. Übrigens erachtet es auch Hr. K. für notwendig, in A, S. 425 nachzuweisen, daß die Kirchhoffsche Lösung für die Darstellung der Reflexion am blanken Schirme nicht brauchbar ist, wobei er auf die von mir behandelte Sommerfeldsche Funktion stößt, ohne dabei allerdings auf Sommerfeld oder auf meine Überlegungen in I, § 4 zu verweisen.

ad b) Es ist mir ganz unverständlich, wie Hr. K. zur Ansicht gelangt ist, daß ich in I, § 7 den „schwarzen" Keil untersuche. Es ist von einem solchen weder in I, § 7 noch sonst irgendwo in I die Rede und ein solcher ist auch nirgends gemeint. Wie überall in I sind auch in I, § 7 alle Schirme als flächenhaft vorausgesetzt. Soweit sich also die Bemerkungen des Hrn. K. speziell auf einen schwarzen Keil beziehen, sind sie ganz unangebracht. Zu der von Hrn. K. angeführten Bemerkung von Wiegrefe[1]) ist aber nachstehendes zu erwidern: Wiegrefe (Diss. S. 55) steht auf dem konservativen Voigtschen Standpunkte, daß in den nichtphysikalischen Blättern des Riemannschen Raumes keine Lichtquellen vorhanden sein dürfen. In der Mannigfaltigkeit der Sommerfeldschen Funktionen $u_{(\chi/\pi)}$ (nach der Bezeichnungsweise von Wiegrefe) von der Periode 2χ sind daher nach Wiegrefe nur solche Funktionen $u_{(\chi/\pi)}$ zur Darstellung der Beugung an einem schwarzen Schirme geeignet, wo $\chi = n\pi$ $(n = 2, 3, \ldots)$ ist, d. h. wo die Funktion $u_{(\chi/\pi)}$ schon in einem n-blättrigen

1) A. Wiegrefe, Über einige mehrwertige Lösungen der Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$. Diss. Göttingen 1912. Leipzig, J. A. Barth, 1912.

Riemannschen Raume eindeutig dargestellt werden kann und hier nur eine einzige einer Lichtquelle entsprechende Unendlichkeitsstelle besitzt. Dieser Standpunkt wird nur durch das Streben, die Analogie zum Wienschen schwarzen Körper aufrecht zu erhalten, bedingt und wir können ihn daher nach unseren obigen Ausführungen nicht als begründet ansehen.

ad c) Die von Hrn. K. einer Kritik unterworfenen Überlegungen aus I, § 8 haben den Zweck, auf Grund der Familienähnlichkeit zwischen dem analytischen Bau der in I, § 6 angegebenen Darstellung für die Beugung an einer Kirchhoffschen Halbebene und den entsprechenden Ausdrücken der Sommerfeldschen Theorie zu zeigen, daß die Beugungstheorie im Falle der Kirchhoffschen Halbebene einerseits und in den übrigen Fällen (blanker Keil mit beliebigem Keilwinkel und Voigt-Sommerfeldsche Halbebene) andererseits für nicht zu große Beugungswinkel praktisch die gleiche Intensitätsverteilung liefert. Bei der Darstellung meiner Überlegungen befindet sich Hr. K. in einem ganz argen Irrtum, indem er behauptet, daß die von mir in I, § 7 mit w bezeichnete Funktion, die mit der Wiegrefeschen $u_{(\chi/\pi)}$ identisch ist, aus zwei Termen w_{B_1} und w_{B_2} bestehe, von denen jeder, einer der beiden Keilflächen zugeordnet ist. Dieser Irrtum des Hrn. K. ist um so unbegreiflicher, als es allgemein bekannt ist, daß die Ausdrücke w_{B_1} und w_{B_2} den beiden Schattengrenzen der einfallenden Welle entsprechen (hier liegen ihre Singularitäten) und dies auch in I zweimal ausdrücklich hervorgehoben wird (I, S. 276). Daß sich für $\chi = \pi$ diese beiden Terme aufheben, ist bekannt (vgl. z. B. I, § 8) und gar nicht sonderbar. Sonderbar ist nur die in einem Ausrufungszeichen zum Ausdrucke kommende Verwunderung des Hrn. K. über die rein mathematische Tatsache, daß einer dieser beiden Terme für $\chi = \pi$ die Kirchhoffsche Lösung (gemeint ist wohl ihre Beugungswelle) darstellt. Wenn weiter Hr. K. meinen Vergleich der beiden Beugungstheorien für verfehlt erklärt und wenn er meint, „der wirkliche Zusammenhang beider Theorien ergibt sich hingegen wieder nur durch das Sprungwertproblem", so ist darauf zu erwidern:

α) Der mit „Vergleich" überschriebene § 8 hat nicht die Aufgabe, den „wirklichen Zusammenhang" zwischen den beiden Theorien herzustellen.

β) Das Ziel der beanstandeten Überlegungen in I, § 8 ist hingegen der Nachweis der angenäherten Gleichheit der Intensitätsverteilung in der Nähe der Schattengrenze bei beiden Theorien, welches Ziel keineswegs durch die Formulierung dieser Probleme als Sprungwertaufgaben erreicht wird.

γ) Der Zusammenhang zwischen den beiden Problemgruppen wird in I (vgl. S. 268) dadurch gegeben, daß die Kirchhoffsche Lösung hier als ein Spezialfall in der Mannigfaltigkeit der Voigt-Sommerfeldschen Funktionen erscheint, indem alle Lösungen der Schwingungsgleichung als durch ihre Singularitäten (Lichtquellen) und den ihnen entsprechenden Riemannschen Raum definiert angesehen werden.

ad d) Die hier von Hrn. K. aus II angeführten Sätze entsprechen vollständig meinem oben präzisierten Standpunkte.

Daß Hr. K. aus seinen Darlegungen a) bis d) zusammenfassend folgert: „vielmehr stehen seine vorstehend skizzierten Interpretationen der Kirchhoffschen Lösung, über deren Wert ich hier nicht zu urteilen habe, in keinem Zusammenhang mit der von ihm hervorgehobenen Tatsache des Sprunges der Funktion an der Schirmfläche", kommt daher, daß er zur Entscheidung der Frage, ob ich das Sprungwertproblem formuliert habe oder nicht, eben nur Tatsachen hätte heranziehen dürfen, die mit dem Sprungwertproblem im Zusammenhange stehen. Bezüglich der mathematischen Formulierung des Sprungwertproblemes muß ich da auf I, S. 277 verweisen, wo ich darauf aufmerksam mache, daß man mit Hilfe der Sommerfeldschen Lösung den Kirchhoffschen Ausdruck für die Beugung an einer Halbebene auf Grund des Eindeutigkeitssatzes ohne jede Rechnung angeben kann. Vgl. auch die Überlegungen im letzten Absatz von I, § 8.

Zu den Ausführungen des Hrn. K. über den Eindeutigkeitsbeweis muß ich bemerken, daß ich Sommerfeld und nicht Pockels[1]) als meinen Vordermann ansehen muß. Wie allgemein bekannt ist, hat im Gebiete der Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ das Verhalten der Funktion im Unendlichen beim Eindeutigkeitsbeweis Schwierigkeiten bereitet. Diese wurden in dem für uns in Betracht kommenden Falle von Sommerfeld[2]) überwunden, der die Bedingung angegeben

1) F. Pockels, Über die partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ usf. Leipzig 1891.

2) A. Sommerfeld, Jahresber. d. Deutsch. Math. Ver. 21. S. 309. 1912.

hat, die eine komplexe Lösung unserer Differentialgleichung im Unendlichen erfüllen muß, damit sie hier nach Multiplikation mit dem Zeitfaktor nach dem Unendlichen fortschreitende Wellen darstelle. Sobald diese „Ausstrahlungsbedingung", wie sie Sommerfeld nennt, verwendet wird, bietet der Eindeutigkeitsbeweis keine Schwierigkeiten; daß aber solche entstehen, sobald man das Verhalten der Kirchhoffschen Lösung im Unendlichen einer anderen als der Ausstrahlungsbedingung unterwirft, zeigen die Ausführungen des Hrn. K. im Abschnitte IV seiner Arbeit A (S. 427—431). Für die Grundlösung der Schwingungsgleichung wählt nämlich Hr. K. in A, S. 428 die reelle Funktion

$$w(P, Q) = \frac{\cos k r_{PQ}}{r_{PQ}},$$

wo Q einen Punkt auf einer der Flächen über die im Greenschen Satze die Integration erstreckt wird und P einen Punkt im Raume bedeutet, für den die gesuchte Funktion u berechnet werden soll. Der Eindeutigkeitsbeweis (A, S. 431) und das Bestehen des Ausdruckes für die Kirchhoffsche Lösung (A, S. 430, Formel 2) sind nun an die Bedingung geknüpft, daß das über eine unendlich ferne Fläche erstreckte Integral:

$$\int df_\infty \left(u \frac{\partial w}{\partial n} - w \frac{\partial u}{\partial n} \right)$$

verschwindet. In A, S. 430 zeigt dann Hr. K., daß dieses Integral sicherlich verschwindet, falls u sich im Unendlichen wie $\cos k r_{LQ}/r_{LQ}$ (L punktförmige Lichtquelle) und sicherlich nicht verschwindet, falls es sich hier wie $\sin k r_{LQ}/r_{LQ}$ verhält. Dabei muß aber betont werden, daß diese Ergebnisse im allgemeinen nur dann gelten, falls die Integration über eine geschlossene Fläche (z. B. ganze Kugeloberfläche) erstreckt wird.[1]) Die Bedingung, daß sich u im Unendlichen wie $\cos k r_{LQ}/r_{LQ}$ verhalte, ist also für das Verschwinden des in Rede stehenden Integrals nur dann hinreichend, falls sich u beim Fortschreiten nach jeder Richtung ins Unendliche in der angegebenen Weise verhält. So nützlich auch diese Bedingung in gewissen Fällen sein mag, im allgemeinen genügt ihr die Kirchhoffsche Lösung (2) (A, S. 430) nicht, wenn auch das in Frage kommende

1) Vgl. F. Pockels, a. a. O., S. 307.

Integral im Unendlichen verschwindet.[1]) Schließlich ist noch zu bemerken, daß Hr. K. bei seinen allgemeinen Überlegungen (A, S. 427 bis 431) den Imaginärteil der Kirchhoffschen Lösung gar nicht in den Kreis seiner Betrachtungen zieht.

Alle diese Unzukömmlichkeiten verschwinden dagegen, wenn man die Kirchhoffsche Funktion mit den komplexen Werten für w und u, wie in I ansetzt. Das Verschwinden des angegebenen, über eine unendlich ferne Fläche erstreckten Integrales ergibt sich dann leicht aus der Ausstrahlungsbedingung (vgl. I, S. 270), weil in diesem Falle schon der Integrand unseres Integrales verschwindet, also die Ausführung der Integration über die unendlich ferne Fläche, auf die Hr. K. nicht verzichten kann, überflüssig wird.

Der Vergleich, den Hr. K. zwischen dem Eindeutigkeitstheorem bei Pockels (a. a. O., S. 335) und dem Eindeutigkeitsbeweise für die Kirchhoffsche Lösung zieht, ist vom mathematischen Standpunkte vollständig unzutreffend. Das bei Pockels formulierte Theorem bezieht sich auf geschlossene Flächen, die ganz im Endlichen liegen und auf denen die in krummlinige Koordinaten transformierte Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ die Vorgänge bestimmt. Die Eigenfunktionen eines solchen Gebietes entsprechen dann diskreten k^2-Werten. Im Kirchhoffschen Falle haben wir es aber mit einem unendlichen Raume zu tun, wobei die Eigenwerte überall dicht liegen. Jedes positive k^2 ist hier ein unendlich vielfacher Eigenwert (Pockels, a. a. O., S. 306). Wenn also Hr. K. (C, S. 649) behauptet: „daß (bei Ausschluß von gewissen Werten

1) Wenn Hr. K. in A, S. 431 behauptet, „wir werden später (Nr. 27) tatsächlich zeigen, daß unsere Kirchhoffsche Lösung (2) im Unendlichen diese Bedingung erfüllt, daß daher die Annahme 4 in Nr. 13 zulässig war", so ist zu bemerken: α) Die Überlegungen in Nr. 27 beziehen sich nur auf den Spezialfall der Halbebene und zeigen daher nicht, daß das Integral im Unendlichen im allgemeinen Falle verschwindet. β) Zur Behauptung (A, S. 451), daß in dem Spezialfalle der Halbebene sich $u^B(L, Q)$ im Unendlichen proportional $\cos k r_{LQ}/r_{LQ}$ verhält, ist zu bemerken, daß der Proportionalitätsfaktor dieses Ausdruckes von dem Winkel ϑ abhängt (Hr. K. berechnet das von ϑ abhängende Integral in B, S. 499), während es, wie schon betont wurde, bei der Ableitung der hinreichenden Bedingung des Hrn. K. für das Verschwinden des in Frage kommenden Integrals ganz wesentlich ist, daß sich die betreffende Funktion unabhängig von der Richtung im Unendlichen wie $\cos k r_{LQ}/r_{LQ}$ verhält. Die hinreichende Bedingung des Hrn. K. ist also nicht einmal in diesem Spezialfalle anwendbar.

von k, die hier nicht in Betracht kommen) eine Lösung u der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u$ in nicht begrenzten Gebieten *vollständig bestimmt ist, wenn ihre Unstetigkeiten gegeben sind,*" so ist zu bemerken, daß in unserem Falle eines unendlich ausgedehnten Gebietes ausnahmslos alle reellen k-Werte zu den „gewissen Werten von k, die hier nicht in Betracht kommen", gehören. Nur die Sommerfeldsche Ausstrahlungsbedingung bietet einen in mathematischer und physikalischer Beziehung befriedigenden Ausweg aus diesen Schwierigkeiten und daher ist, wie ich schon betont habe, nicht Pockels, sondern Sommerfeld mein Vordermann. Aber auch vom physikalischen Standpunkte ist der Vergleich des Hrn. K. zurückzuweisen, da in unserem Falle, wie fast bei allen Rand- und Sprungwertaufgaben der klassischen Physik, der physikalische Raum keinesfalls als geschlossen betrachtet werden darf. Wird nämlich der Raum als geschlossen angesehen, so muß man im Unendlichen eine Energiesenke annehmen, die die von den im Endlichen liegenden Lichtquellen abgegebene Energie aufnimmt. Da aber einer solchen im Unendlichen befindlichen Energiesenke keine physikalische Bedeutung zukommt, darf man das unendliche Ferne nicht als zum physikalischen Raume gehörig betrachten.

ad 2. *Die Darstellung der Kirchhoffschen Lösung in Riemannschen Räumen.* Hr. K. leugnet es nicht, daß die ihm von Hrn. Wirtinger vorgeschlagene Fortsetzung der Kirchhoffschen Lösung in unendlich vielblättrigen Riemannschen Räumen sich schon bei mir vorfindet. Wenn Hr. K. aber behauptet, sie nur gestreift zu haben, weil sie ihm „wie dort (A, S. 426) bemerkt ist, von befreundeter Seite vorgeschlagen wurde", so muß man feststellen, daß ein solcher Vorschlag wohl keine hinreichende Bedingung für das Nichtanführen einer Literaturstelle abgeben kann, insbesondere da Hrn. K. die betreffende Literaturstelle (I), die er in A, S. 413 bei einer anderen Gelegenheit anführt, bekannt war.

Zur Ansicht des Hrn. K., daß die Darstellung der Kirchhoffschen Lösung in unendlich vielblättrigen Riemannschen Räumen angeblich der Voigtschen Definition des schwarzen Schirmes widerspricht, habe ich mich in der vorliegenden Note bereits geäußert.

Seine Ausführungen in dem in Rede stehenden Abschnitte beschließt Hr. K. mit den Worten: „Wenn Hr. R.

behauptet, daß durch die erstere Darstellung[1]) die für die letztere[2]) in Betracht kommenden Verhältnisse in den dem physikalischen Blatte benachbarten Blättern (sic!) genügend angedeutet seien, so ist dies ganz und gar unrichtig. Denn in meiner Darstellung tritt im nichtphysikalischen 2. Blatt ein Sprung der Funktion auf, der wesentlich für dieselbe ist, während die Darstellung des Hrn. R. nichts anderes als die gewöhnliche stetige Fortsetzung des physikalischen Blattes in infinitum ist."

Hr. K. behauptet also, daß es schwer fällt, mit Hilfe der Angaben aus I in seinem zweiblättrigen Riemannschen Raume den Sprung in dem nichtphysikalischen Blatte festzustellen. Ich glaube aber, daß diese Tatsache aus I, Formel (7) (S. 265) oder Formel (8) (S. 266) unmittelbar durch eine einfache Subtraktion zu erhalten oder schlimmstenfalls aus Fig. 3a, b und c in I sofort zu ersehen ist. Wenn Hr. K. den Plural „benachbarte Blätter" (durch ein „sic!") beanstandet, so hat er es offenbar übersehen, daß in I bei $u_{\text{phys.}}$ und bei $u_{\text{Kirch.}}$ die Verzweigungsschnitte nicht in der Schattengrenze liegen, wie es bei Hrn. K. der Fall ist, und die von ihm gerügten „benachbarten Blätter" nicht seiner, sondern meiner Darstellung der Kirchhoffschen Lösung angehören. Sein zweiblättriger Riemannscher Raum muß dann aus drei Blättern des von mir benutzten Riemannschen Raumes zugeschnitten werden.

ad 3. *Die Umformung des Kirchhoffschen Flächenintegrales in ein Linienintegral.* In III, S. 460 habe ich Hrn. K. lediglich darauf aufmerksam gemacht, daß die von ihm in A, S. 438 „angeführte Darstellung für die Kirchhoffsche Beugungswelle im Falle einer Halbebene sich ebenfalls schon bei mir (I, S. 273) findet". Wenn nun Hr. K. (C, S. 650) behauptet, daß diese Darstellung „mittels einer einfachen Substitution (B, S. 492, vgl. auch vorstehend I, sub 3)" aus der allgemeinen Umformung des Kirchhoffschen Integrales folgt, so muß ich feststellen, daß man mit Hilfe keiner dieser beiden von Hrn. K. angeführten Substitutionen ans Ziel gelangt:

α) Die von Hrn. K. in C, I sub 3 (C, S. 640) angeführte Transformation ergibt noch nicht den in Rede stehenden Ausdruck (I, S. 273 und A, S. 438) für die Beugungswelle einer

1) In einem unendlich vielblättrigen Riemannschen Raume.

2) In einem aus diesem ersteren herausgeschnittenen zweiblättrigen Riemannschen Raume.

Kirchhoffschen Halbebene. Um zu diesem Ausdrucke zu gelangen, muß man noch die weitere Substitution

$$R = \sqrt{(z_L - z_P)^2 + \varrho_L^2 + \varrho_P^2 + 2\varrho_L \varrho_P \cos ib}$$

anwenden und erhält so im ganzen die von mir in I, S. 272 angegebene Substitution.

β) Mit Hilfe der in B, S. 492 angeführten und übrigens mir von Hrn. K. auch brieflich mitgeteilten Substitution $z_Q - z_P = \varrho_P \sinh b$ läßt sich im allgemeinen Falle, wo die Lichtquelle im Endlichen liegt, der auf diesen Fall bezügliche Ausdruck in A, S. 438 nicht herleiten. Diese „einfache" Substitution ist nur in dem Spezialfalle, wo die Lichtquelle sich im Unendlichen befindet, anwendbar und ist in diesem Spezialfalle mit der von mir in I, S. 272 angegebenen, allgemein anwendbaren Transformation identisch. Der Irrtum des Hrn. K. ist um so merkwürdiger, als er die Substitution von I, S. 272 in B, S. 494 zur Transformation eines verwandten Integrales (ohne Quellenangabe) verwendet.

Hr. K. bemerkt weiter: „Hr. R. nimmt die Priorität für die Formel[1]) in diesem speziellen Fall für sich in Anspruch. Wenn er damit meint, nicht mehr die Priorität für den allgemeinen Fall wie in seiner ersten Arbeit, wo er Maggi nicht erwähnt, beanspruchen zu wollen, sondern diese auf den speziellen Fall einzuschränken, so ist dagegen nichts einzuwenden". Damit behauptet Hr. K., daß ich in Kenntnis der Maggischen Abhandlung in bewußter Absicht, Maggi in der Arbeit I nicht angeführt habe und spricht damit eine rein persönliche Verdächtigung aus, die ich auf das Entschiedenste zurückweisen muß. Dieses Vorgehen des Hrn. K. verbietet mir auch, auf jede weitere Polemik mit ihm einzugehen.

Sachlich möchte ich hierzu nur folgendes hinzufügen: G. A. Maggi[2]) leitet für die Beugungswelle den Ausdruck:

$$u_B = \pm \frac{1}{c} \int \frac{\vartheta^2 - c^2}{\zeta^2 - \vartheta^2} \psi(2\zeta - at)\, d\omega$$

her. Dabei bedeutet: $2c$ die Entfernung „betrachteter Raumpunkt-Lichtquelle"; a die Lichtgeschwindigkeit;

$$\zeta = \frac{r + \varrho}{2} \quad \text{und} \quad \vartheta = \frac{r - \varrho}{2},$$

1) Es handelt sich hier um den Ausdruck, der die Beugungswelle an einer Kirchhoffschen Halbebene darstellt.

2) G. A. Maggi, Annali di Matematica 16. S. 21. 1888.

wo ϱ bzw. r die Entfernung der Lichtquelle bzw. des betrachteten Raumpunktes von einem Punkte des beugenden Randes bezeichnet; ω den Winkel, den eine durch die beiden Punkte, Lichtquelle und betrachteter Raumpunkt, gehende Ebene mit einer festen, durch ebendiese Punkte gehenden Ebene bildet. $\psi(\varrho - at)/\varrho$ ist schließlich eine Funktion, die die bei Abwesenheit aller Schirme stattfindende Wellenbewegung darstellt. Die Integration ist hier über einen Bereich der Veränderlichen ω zu erstrecken, der einem ganzen Umlauf längs des beugenden Randes entspricht.

In der von mir gegebenen Darstellung erscheint dagegen die Beugungswelle, wenn wir sie für den Fall verallgemeinern, wo das einfallende Licht durch $\psi(\varrho - at)/\varrho$ gegeben wird in der Gestalt:

$$u_B = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\psi(r+\varrho-at)}{r\cdot\varrho}\,\frac{\cos(n,r)}{1+\cos(r,\varrho)}\,\sin(\varrho,ds)\,ds,$$

wo ds ein Element des beugenden Randes und n die auf ds und ϱ senkrecht stehende in den Lichtkegel weisende Richtung ist.

Der Unterschied zwischen den beiden Ausdrücken besteht in der Wahl der Integrationsveränderlichen. Bei Maggi ist die Integrationsveränderliche ein physikalisch bedeutungsloser Winkel ω, bei mir aber das Randelement ds. Es ist klar, daß nur die zweite Darstellung die Struktur der von einem einzelnen Randelement ausgestrahlten Beugungswelle unmittelbar zu überblicken gestattet. Schließlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß der von Hrn. K. angegebene Ausdruck für u_B sich von dem meinigen nur durch die vektorielle Schreibweise unterscheidet.

Zusammenfassung:

Sämtliche von Hrn. K. in seiner Erwiderung C gegen meine Note III vorgebrachten Einwände werden widerlegt und die Note III voll und ganz aufrecht erhalten.

(Eingegangen 14. Juni 1926)

3. *Beiträge zur autoelektronischen Entladung; von K. Cunradi*

(Auszug aus einer Leipziger Dissertation)

(Hierzu Tafel I)

Einleitung

Vor einigen Jahren entdeckten J. E. Lilienfeld[1]) sowie R. A. Millikan[2]) eine neue Vakuumentladung. Lilienfeld stellte der Antikathode eine als Kathode dienende Spitze aus Wolfram gegenüber. Wäre nun die Entladung auf Stoßionisation zurückzuführen, so müßte die Spitze eine merkliche Erwärmung erfahren. Eine reine Elektronenentladung dagegen müßte sich in einer geringen Abkühlung der Kathode (Richardsoneffekt) bemerkbar machen. Sie könnte jedoch durch andere äußere Einflüsse überdeckt werden. Von großem Interesse ist ferner die Kenntnis der Charakteristik, aufgenommen an verschiedenen Röhren.

In dem ersten Teil dieser Arbeit soll festgestellt werden, ob die Spitze während der Entladung eine Abkühlung oder Erwärmung erfährt. Der zweite Teil gibt uns Aufschluß über Charakteristiken von verschiedenen Röhren.

I. Die Herstellung der Kathodenspitzen

Auf die Herstellung der Kathodenspitzen muß große Sorgfalt gelegt werden, da von ihrer Beschaffenheit der Entladungsvorgang wesentlich abhängt. Als bestes Verfahren hat sich die Herstellung der Spitzen mit Hilfe eines Knallgasgebläses erwiesen. Dieser Vorgang besitzt große Ähnlichkeit mit dem Ätzen, und ist auf eine Oxydation zurückzuführen. Das an der Oberfläche entstandene Oxyd kann durch kurzes Nachätzen

1) J. E. Lilienfeld zur Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Ber. ü. d. Verb. d. sächs. Akad. d. Wiss. z. Leipzig 1920, Bd. 72. S. 31 ff.

2) R. A. Millikan and C. F. Eyring the pulling of electrons out of metals by intense electrical fields. Phys. Rew. 22. 1923, Nr. 5, 525 ff.

in KNO_3 beseitigt werden, wodurch außerdem noch eine größere Feinheit der wahren Spitze erreicht wird.

II. Feststellung der Kathodentemperatur

Die Versuchsanordnung

Während aller Versuche war die Röhre (Fig. 1, S. 161) an der Hochvakuumanlage angeschlossen. Die Hochspannung wurde durch einen mit dem Umformer gekoppelten Nadelgleichrichter, der später durch ein Glühkathodenventil ersetzt wurde, gleichgerichtet. Ein Voltmeter gestattete die an der Primärwicklung des Transformators liegende Spannung abzulesen. Durch Multohmwiderstände 2 · 850000 Ohm wurden etwaige hochfrequente Schwingungen und Schwankungen gedämpft und zugleich ein Grenzstrom festgelegt. Über ein Milli-Amperemeter gelangte die Hochspannung zur Röhre.

Um das Verhalten der Spitze während der Entladung feststellen zu können, wurde der Antikathode zwei als Kathode dienende, gegeneinander kompensierte Thermoelemente gegenübergestellt. Während das eine Thermoelement eine feine Spitze besaß, von der die Entladung ausging, war das andere oben gut abgerundet. Das Verhalten der einzelnen, sowie beider Thermoelemente zusammen während bzw. nach der Entladung konnte dann mit Hilfe eines Galvanometers den erwünschten Aufschluß geben. Durch Messungen ergab sich 1° C Temperaturdifferenz = 9,5 Skalenteile = $8{,}8 \cdot 10^{-6}$ Volt.

Die Versuche

Vor Beginn und auch während der Versuche wurde der Galvanometerkreis auf störende e. m. K. untersucht. Die nicht zu vermeidenden Kontaktpotentiale beliefen sich auf Größenordnungen von $^1/_2$ Skalenteilen. Für die Messungen wurden zur gegenseitigen Kontrolle drei Methoden gewählt. Methode I dient zu den Beobachtungen der kompensierten Thermoelemente, Methode II zu denen des Thermoelementes mit Spitze, schließlich Methode III zu den Messungen des Thermoelementes ohne Spitze. Die Werte von Methode III von den Werten der Methode II abgezogen, müssen demnach die Werte von Methode I ergeben. Es wurden sowohl die Galvanometerausschläge während der Entladung, als auch nach dem Aus-

schalten der Hochspannung, um den z. T. durch den Galvanometerkreis fließenden, störenden Entladungsstrom zu beseitigen, gemessen.

Zum Schluß wurden noch verschiedene Kontrollversuche ausgeführt, so z. B. die Leitfähigkeit der Röhrenglaswand geprüft, der zeitliche Verlauf der abklingenden Thermokraft bestimmt, eine künstliche Erwärmung der Thermoelemente hervorgerufen, um die Richtung der Ausschläge und eine Übereinstimmung mit der abklingenden Thermokraft während der Versuche festzustellen, sowie die Wirkung der Wärmestrahlung der Antikathode bestimmt. Sämtliche Kontrollversuche haben einwandfrei erwiesen, daß die Galvanometerausschläge des Thermoelementkreises nur durch eine geringfügige Erwärmung der Thermoelemente, hervorgerufen durch die Entladung, bedingt sind.

Die Abhängigkeit des Effektes

Infolge der Kleinheit der Ausschläge wurde zur Feststellung des Effektes ein statistisches Verfahren angewendet. Es wurde zu jeder einzelnen Messung der Gesamtausschlag des Effektes (Galvanometerausschlag), das Mittel der Spannung und der Stromstärke sowie das Quadrat der Stromstärke und die Wattzahl bestimmt. Sodann ist das Verhältnis der entsprechenden Größe zwischen der jeweiligen und der darauffolgenden Messung innerhalb jeder Versuchsreihe aufgestellt worden. Die auf diese Weise erhaltenen Quotienten der Ausschläge wurden nun durch die Quotienten der anderen Größen (V, J, J^2, W) dividiert, also: $\frac{a_n/a_{n+1}}{V_n/V_{n+1}}$; . . . ($a$ = Galvanometerausschlag, W = Wattzahl) die Ergebnisse zeigen eine fast gleich große Abhängigkeit des Effektes von der Stromstärke, der Wattzahl und der Spannung.

	$\frac{a_n/a_{n+1}}{V_n/V_{n+1}}$	$\frac{a_n/a_{n+1}}{J_n/J_{n+1}}$	$\frac{a_n/a_{n+1}}{J_n^2/J_n^2{}_{+1}}$	$\frac{a_n/a_{n+1}}{W_n/W_{n+1}}$
A.	0,830	1,053	1,749	1,098
B.	1,024	1,091	1,584	1,053
C.	1,079	1,072	1,667	1,075

Die Zahlen unter A bedeuten die Mittel der Ergebnisse einer größeren Versuchsreihe, die unter B dieselben von einer Ver-

suchsreihe, die 1 Jahr später an einem neuen Rohre unter günstigeren Bedingungen (besseres Vakuum, Nadelgleichrichter ersetzt durch Glühkathodenventil) aufgenommen worden sind. C bedeutet wieder das Mittel von A und B.

Wäre der Effekt auf Joulesche Wärme zurückzuführen, so müßte er von dem Quadrate der Stromstärke abhängen. Eine Erklärung wäre darin zu suchen, daß feine Spitzen einen hohen Widerstand besitzen sollen und der durch die Kathodenspitze fließende Entladungsstrom genügen würde, sie zu erwärmen. Die Ergebnisse schließen aber diese Annahme aus.

Würde man die Temperaturänderungen der Kathode auf die Elektronenemission, also auf einen Energieverlust und damit verbundenen Abkühlung zurückführen, so müßte sie abhängig sein von der Stromstärke und der Spannung, also auch von der Wattzahl. Von diesen drei Größen ist aber auch die Ionisation, die ebenfalls die Ursache des Effektes sein könnte, abhängig.

Nun ist die Ionisation abhängig vom Vakuum, während die Elektronenemission dies nicht ist. Es hat sich aber nun gezeigt, daß die Ergebnisse der Versuche von B, die bei besserem Vakuum erzielt worden sind, bei gleicher Wattzahl etwas kleiner sind als bei den Ergebnissen von A. Daraus kann geschlossen werden, daß der Effekt abhängig ist vom Vakuum und daher als ein Ionisationseffekt anzusehen ist.

Die Versuche haben ferner gezeigt, daß der Effekt nur im geringen Maße abhängig ist von der Zeit der Belastung, was darauf zurückzuführen ist, daß sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der durch die Entladung zugeführten Wärme und der durch die Zuleitung zu den Thermoelementen abgeführten Wärme bilden wird. Aus diesem Grunde ist auch eine Abschätzung der Energieaufnahme der Thermoelemente unmöglich, denn erstens kann die durch die Zuleitung abgeführte Wärmemenge nicht bestimmt und die ferner sich notwendig machende Volumenabschätzung der Thermoelementschweißstellen nicht mit der Genauigkeit vorgenommen werden, die erforderlich wäre, um aus den daraus folgenden Ergebnissen irgendwelche Schlüsse ziehen zu können.

Zusammenfassung

Die Versuche haben gezeigt, daß während der im Hochvakuum von einer Spitze ausgehenden Entladung die Spitze eine geringfügige Erwärmung erfährt. Die Größe der Erwärmung ist abhängig von der Stromstärke und der Spannung, also auch von der Wattzahl, und ferner vom Vakuum. Die Ursache der Erwärmung ist zurückzuführen auf die durch die Elektronen hervorgerufene Ionisation. Da die Entfernung zwischen Kathode und Antikathode nur etwa 3 mm beträgt, die freie Weglänge der Molekel im Hochvakuum aber größer ist als diese Entfernung, so kann von einer Ionisation zwischen der Entladungsstrecke kaum die Rede sein. Die Ionisation kann also nur von der Stielstrahlung, also von Sekundärelektronen herrühren. Bekanntlich[1]) sendet der Brennfleck unter anderen auch Sekundärelektronen aus, die in parabolischen Bahnen wieder auf den Stiel der Antikathode auftreffen. (Das Problem der Stielstrahlung ist noch ziemlich ungeklärt und bietet mannigfache Anregungen zu neuen Untersuchungen). Diese Bahnen sind aber größer als die freie Weglänge der Molekel, so daß dort eine Ionisation derselben stattfinden kann.

Eine andere Ursache wäre in der Röntgenstrahlung der Kathode[2]) zu suchen, deren Entstehen Wien-München dadurch erklärt, das aus dem Inneren des Metalls durch das Feld herausgezogene Elektronen auf Metallatome der Kathode selbst stoßen und dort die von der Kathode ausgehende Röntgenstrahlung frei macht. Dieser Vorgang ist natürlich mit einer Erwärmung der Spitze verbunden.

Ob bei der Spitzenentladung der von Richardson gefundene Abkühlungseffekt beim Austritt von Elektronen aus Metallen auftritt, kann nicht festgestellt werden, da dieser eventuell auftretende Effekt von den auf die Spitze aufprallenden positiven Ionen überdeckt würde.

---

1) W. D. Coolidge and C. N. Moore: Roentgen rays from sources other than the focal spot in tubes of the pure electron discharge type. General Electric Review, April 1917 272 pp.

2) E. J. Lilienfeld, Phys. Z. 23. Jahrgang. 1922. S. 506ff. Die Röntgenstrahlung der Kathode bei der autoelektronischen Entladung.

Die Größe der Erwärmung kann aus folgender Tabelle entnommen werden.

Milli-Amp.	Ausschl.	Ausschl. pro 1 Milli-Amp.	
0,86	3,8	4,4	3,7 entsprechen 0,89° C
2,5	9	3,6	
4,4	13	3	
1,44	4,25	2,95 besseres Vakuum	2,85 entsprechen 3° C
4,91	11,5	2,75	

pro 1 Milli-Amp. etwa $^1/_3$° C.

Die Versuche haben ferner gezeigt, daß die autoelektronische Entladung als eine reine Elektronenentladung anzusehen ist. Die nur in geringem Maße auftretende, nicht zu vermeidende Stoßionisation ist viel zu gering, als daß sie eine Elektronenentladung unterhalten könnte. Da die Entladung selbständig einsetzt, also nicht an künstliche Freisetzung von Elektronen gebunden ist, kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß sie einzig und allein von dem elektrischen Felde der Kathode herrührt, das die Elektronen aus ihr losreißt.

III. Versuche über die Charakteristik

Die Versuchsanordnung

Für die ersten Versuche wurden drei Hochspannungsmaschinen, je 5000 Volt erzeugend, hintereinandergeschaltet, benutzt. Diese 15000 Volt Gleichspannung reichten aber bald nicht mehr aus und wurden durch einen Transformator ersetzt, dessen hochgespannter Wechselstrom durch ein Glühkathodenventil gleichgerichtet wurde. Zwei hochohmige Multohmwiderstände von je etwa 2,5 Megohm, ermöglichten, die Mitte der drei hintereinandergeschalteten Hochspannungsmaschinen zu erden. Die Hochspannungsleitung ging über ein Milliamperemeter, einem hochohmigen Dämpfungswiderstand von 1,13 Megohm und über das Ventil zur Antikathode der Röhre, die andere Leitung über ein Amperemeter und Galvanometer zur Kathode Parallel zur Röhre lag das Voltmeter, dessen Vorschaltwiderstand aus hochohmigen Widerständen im Gesamtbetrag von 130 Megohm bestand.

Zu den Messungen wurden drei Röhren benutzt. Röhre I, Fig. 1, ist schon von den Messungen mit den Thermoelementen bekannt. Als Kathode wurde hier sowohl die Thermoelement-

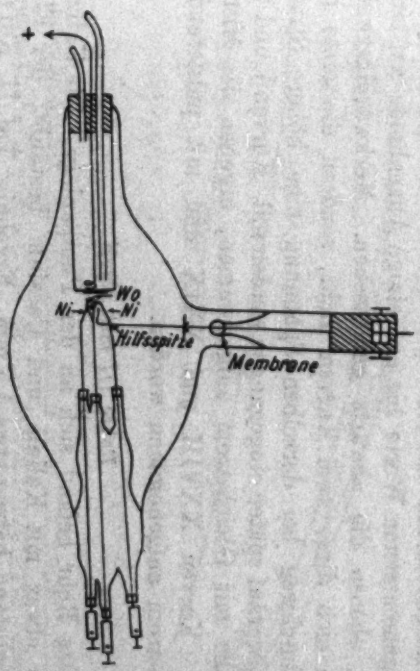
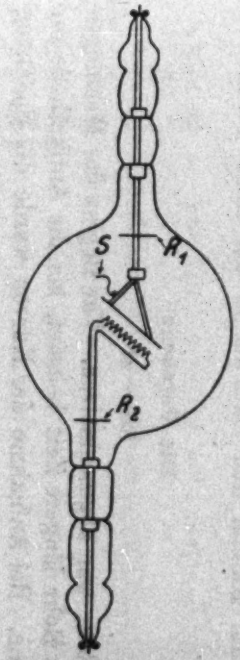
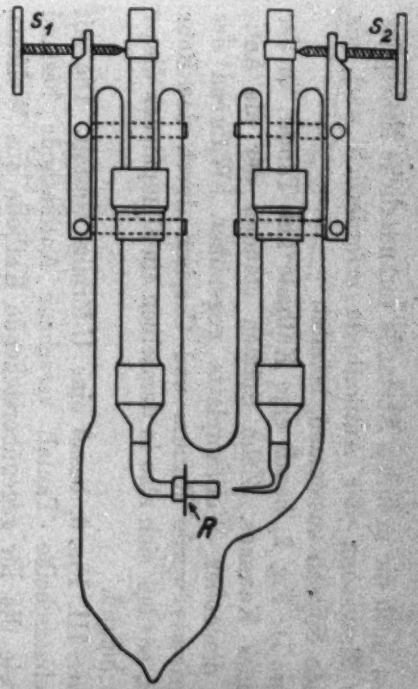


Fig. 1



R_1 R_2 = Tantalschutzscheiben
S = Haken zur Entgasung der Kathode

Fig. 2



S_1 S_2 = Schrauben zur Einstellung der Elektrodenabstände
R = Tantalschutzscheibe

Fig. 3

spitze, als auch die in ihrem Abstande veränderliche Hilfsspitze (die zur Entgasung der Antikathode erforderlich war), als auch beide Spitzen zusammen, benutzt.

Röhre II, Fig. 2, besaß eine Kathode aus Tantal, in der Form eines Kammes. Zehn Spitzen standen der als Antikathode dienenden Wolframplatte gegenüber. Während des Pumpprozesses wurde Kalium und Caesium durch das Rohr getrieben, so daß sich also in demselben ein Dampfdruck dieser Alkalien befand.

Röhre III, Fig. 3, besaß eine U-förmige Gestalt. Die mit einer Schutzscheibe (Tantal) versehene Antikathode bestand ebenso wie die ihr gegenüberstehende Kathode aus Wolfram. Zwei Platinmembranen gestatteten durch zwei Schrauben den Abstand der Elektroden in gewissen Grenzen zu verändern. An den Seiten der Röhre waren zwei Destillationsarme angebracht, um Kalium und Caesium in das Rohr destillieren zu können.

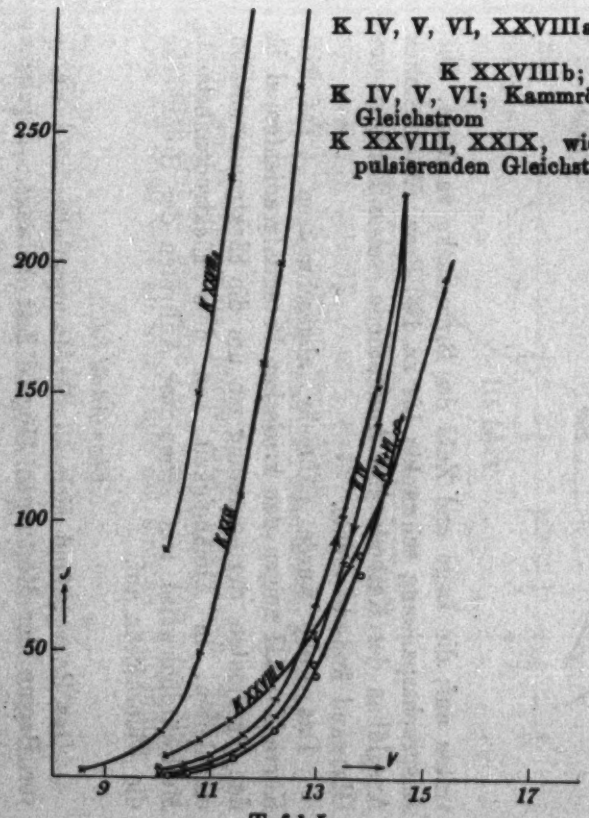
Die Versuche

Röhre II

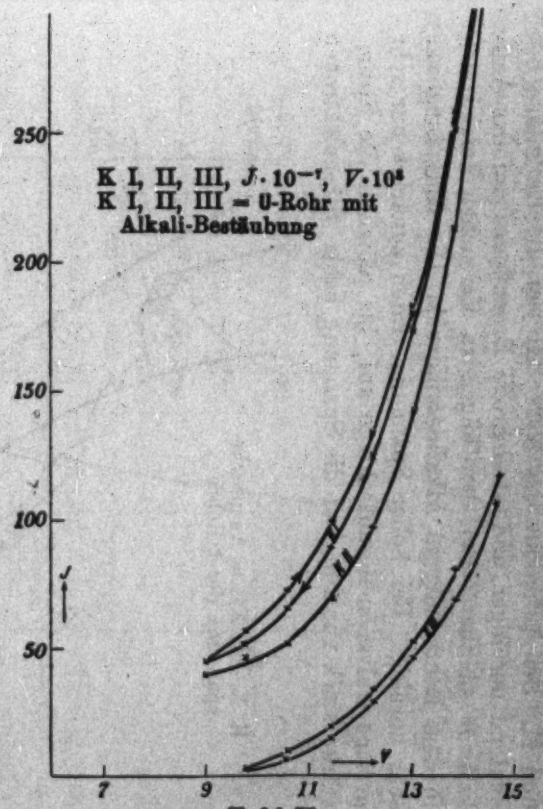
Das Rohr war abgeschmolzen. Vor Beginn der Messungen wurde das Rohr längere Zeit belastet, bis die Antikathode zur Rotglut kam. Bei Aufnahme der Kurven wurde die Spannung sowohl langsam gesteigert bzw. verringert, auch als sprungweise innerhalb des zur Verfügung stehenden Spannungsbereiches variiert. Tafel I: Kurven IV—VI sind mit Gleichstrom aufgenommen worden. Bei Kurve IV liegen alle aufwärts genommenen Werte bis auf einige Ausnahmen auf einer Kurve, ebenso die abwärts gemessenen. Merkwürdigerweise decken sich diese zwei Kurven nicht, sondern die erste besitzt durchweg bei derselben Spannung eine höhere Stromstärke, worauf später eingegangen werden soll. Kurven V und VI, ebenfalls mit Gleichstrom aufgenommen, ergeben die Mittelwerte. Kurven XXVIII und XXIX sind mit pulsierenden Gleichstrom aufgenommen worden.

Röhre III mit Alkali

Das Rohr befand sich an der Pumpanlage. Die Kathode wurde etwas mit Kalium und Caesium bestäubt; der Elektrodenabstand betrug etwa 1,5 mm. Ergebnis: Taf. II, Kurve I

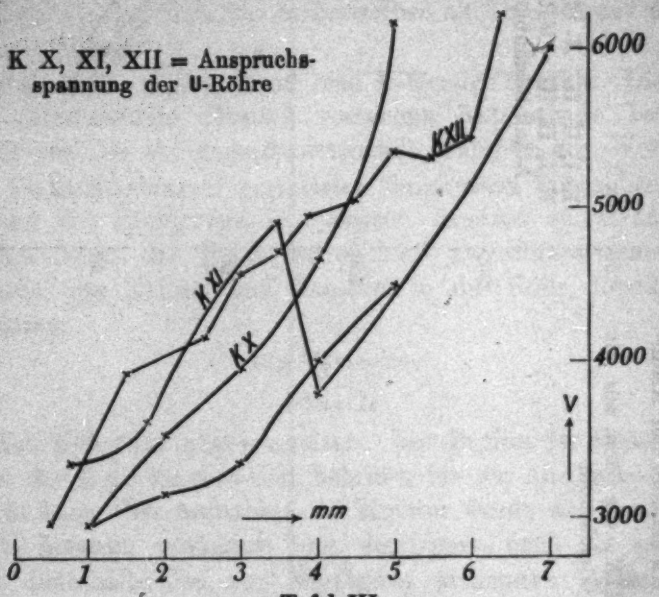


Tafel I



Tafel II

und II. Bei Aufnahme der Kurve III war die Entladung bedeutend unruhiger und zwei große Brennflecke auf der Antikathode sichtbar. Bei den folgenden Versuchen befand sich in dem Rohre nur ein Alkalidampfdruck. Die Entladung war sehr unruhig. Bei hoher Spannung traten zunächst nur sehr geringe Galvanometerausschläge auf, bis plötzlich die Stromstärke stark zunahm und die Spannung sank. Streuelektronen



Tafel III

traten auf; die Lage und Zahl der Brennflecke variierte. Die Anspruchsspannung schwankte bis zu 100 Proz. Wiederholtes Ausglühen der Kathode und Antikathode, sowie Erhitzen der Glaswand änderte nichts.

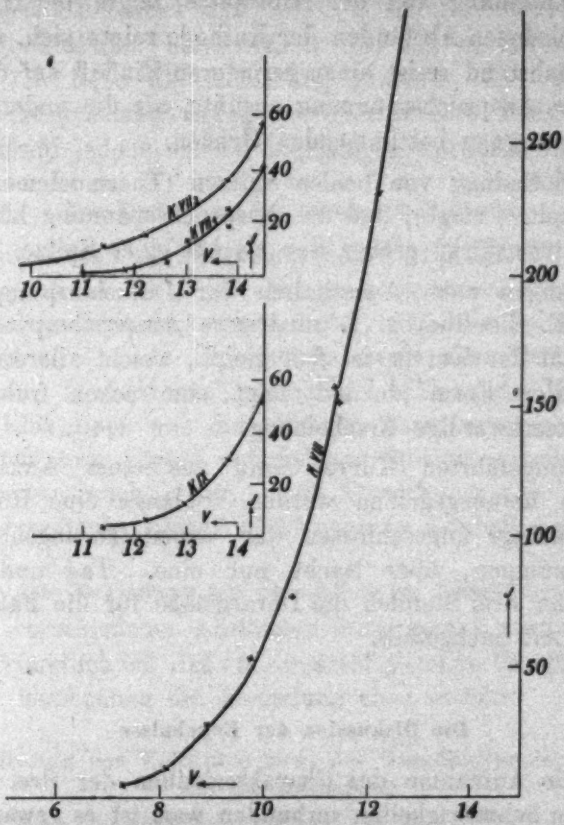
Das Rohr wurde nunmehr abgeschmolzen. Taf. III, Kurve X—XII zeigen den kritischen Potentialgradienten, d. h. den Gradienten, der notwendig ist, um die Elektronenemission einzuleiten, in Abhängigkeit von dem Elektrodenabstand. Merkwürdigerweise trat schon vor Auftreten der Brennflecke die Fluorescenz auf.

Ohne Alkali

Das Rohr befand sich an der Pumpanlage, und wurde vor Beginn der Messungen längere Zeit belastet. Ergebnis:

Taf. IV, Kurve VII und VIII. Durch Wanderung der Brennflecke war die Entladung z. T. inkonstant.

Es wurde etwas Gas in die Röhre eingelassen. Kurve IX zeigt das Ergebnis. Nach vollständigem Ausglühen der Elek-



K VII, VIII, IX, $J \cdot 10^{-7}$, $V \cdot 10^{3}$
K VII, VIII = U-Rohr ohne Alkali
K IX = U-Rohr ohne Alkali nach Gaszufuhr der Spitze
Tafel IV

troden wurde nochmals etwas Gas eingelassen und die Messungen erst am folgenden Tage angestellt. Die Röhre sprach schon bei 6000 Volt an und zeigte die normale Entladung.

Röhre I ohne Alkali

Das Rohr befand sich an der Pumpanlage. Zunächst wurden Messungen mit der Thermoelementspitze unternommen.

Die Ergebnisse sind bei guter Konstanz normal. Das Thermoelement wurde nunmehr zur Weißglut gebracht und versucht, eine Meßreihe zu erhalten. Die Entladung war aber sehr inkonstant und setzte bisweilen erst bei 32000 Volt ein.

Die Entladung von der Hilfsspitze zeigte nichts Neues. Bei verschiedenen Abständen der Kathode zeigte sich, daß der Elektrodenabstand meist einen geringeren Einfluß auf die Entladung bzw. Anspruchsspannung ausübte, als die anderen, den Entladungsvorgang bestimmenden Größen.

Die Entladung von beiden Spitzen (Thermoelementspitze und Hilfsspitze) zeigte, daß die Anspruchsspannung höher lag und die Stromstärke größer war als bei einer Spitze.

Messungen nach Ausschalten der Diffusionspumpen ergeben z. T. dieselbe, z. T. niedrigere Anspruchsspannungen. Der Verlauf der Kurven ist fast gleich, weicht allerdings von der normalen Form ab und zeigt eine schon früher aufgetretene merkwürdige Erscheinung.

Die angeführten Kurven sind aus einer Anzahl von Messungen herausgegriffen worden. Solange eine Röhre an der Pumpanlage angeschlossen war, arbeiteten tagsüber drei Diffusionspumpen, über Nacht nur eine. Tag und Nacht wurden aller drei Stunden die Devargefäße für die Fallen mit flüssiger Luft nachgefüllt.

Die Diskussion der Ergebnisse

Da die Aufnahme der Charakteristiken der drei Röhren mit großen Schwierigkeiten verbunden war, ist es gewagt, hier, wie es sonst bei Charakteristiken üblich und gerechtfertigt ist, endgültige Schlüsse auf Grund der erhaltenen Kurven zu ziehen, bevor es nicht gelungen ist, auch wirklich übereinstimmende Kurven zu erhalten. Es kann also nur Aufgabe sein, Erklärungen für die oft merkwürdigen Formen derselben zu suchen, bzw. auf Grund der während der Versuche gemachten Erfahrungen dieselben zu deuten. Wirklich einwandfreie Resultate kann man erst dann erzielen, wenn es gelungen ist, die große Inkonstanz der Entladung zu beheben, bzw. das Wandern der Brennflecke zu verhindern.

Die Einwirkung des Alkali auf die Entladung

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß eine Entladung bei Anwesenheit von Alkali bedeutend eher anspricht. Ob es allerdings möglich ist, bei Anwesenheit von Alkali trotz aller technischen Hilfsmittel und bester Elektronenentgasung wirkliches Hochvakuum herzustellen, will ich dahingestellt sein lassen. Ich habe die Erfahrung gemacht, daß man diese niedrige Anspruchsspannung auch auf andere Weise erhalten kann, worauf jedoch später eingegangen werden soll.

Die Entladung bei mehreren Spitzen

Benutzt man zur Entladung mehrere Spitzen bei gleichem Abstande, so ist die Anspruchsspannung etwas höher als bei den einzelnen Spitzen, vorausgesetzt, daß alle Spitzen gleich beschaffen sind. Die Stromstärke steigt aber dafür um so stärker an. Dies ist auch einleuchtend, denn die Kraftlinien, die die Elektronen aus dem Metalle lösen, müssen sich jetzt auf Kosten ihrer Dichte auf mehrere Spitzen verteilen, dafür werden aber auch dann, nach Erreichung des kritischen Potentialgradienten, mehr Elektronen in Freiheit gesetzt.

Die Entladung bei verschiedenen Abständen

Bei verschiedenen Abständen kann gesagt werden, wie ja selbstverständlich ist, daß, unter sonst gleichen Umständen, bei kürzerer Entfernung die Entladung eher auftritt.

Der Einfluß des Vakuums bzw. des Gasgehaltes der Spitze auf die Entladung

Ein sehr wesentlicher Faktor für die Entladung scheint das Vakuum bzw. der Gasgehalt der Spitze zu sein. Schon beim Pumpprozeß, und zwar beim Bewerfen der Antikathode mit Elektronen, welcher Vorgang sich ja im Prinzip nicht von einer normalen Röntgenentladung unterscheidet, bemerkte ich, daß anfangs die Entladung zeitiger einsetzte als später bei besserem Vakuum und besserer Entgasung der Spitze. Oft trat der Fall ein, daß plötzlich die Entladung ausblieb und auch bei höherer Spannung nicht wieder auftrat. Hr. Prof. Dr. Lilienfeld bezeichnete dann die Spitze als vergiftet (überzogen mit einer Oxyd- oder Gasschicht). Es wurde des-

halb die Spitze hoch ausgeglüht und die Entladung setzte wieder ein. Als aber die Spitze im höchsten Grade entgast war, trat das Aussetzen wieder auf und auch ein wiederholt energisches Ausglühen der Kathode konnte eine Entladung nicht wieder hervorrufen.

Es wurde deshalb nach Erkalten der Spitze etwas Gas in die Röhre eingelassen, auch dies änderte den Zustand nicht, wie überhaupt freies Gas der Entladung hinderlich zu sein scheint. — Damit erklärt sich auch das Verhalten der Kurve IV, Taf. I, indem angenommen werden kann, daß bei der Aufnahme der ersten Kurve mit wachsender Spannung Gas frei wird, welches dann bei der anschließend mit abnehmender Spannung erhaltenen Kurve die Entladung störend beeinflußt, zumal bei dem abgeschmolzenen Rohr das Gas nicht beseitigt werden konnte. — Nachdem aber in diesem Zustande die Röhre einen Tag stehen gelassen wurde, trat die Entladung bei sehr niedriger Spannung ein, zeigte ganz die normalen Erscheinungen und entsprach der Entladung bei Anwesenheit von Alkalium. Eine Erklärung konnte man darin suchen, daß sofort nach Einlassen von Gas der Zustand der Kathode nicht geändert wird, daß aber nach Verlauf von mehreren Stunden die Oberfläche der Spitze das freie Gas absorbiert (da die Spitze kalt sein muß, um eine Oxydation zu verhindern, tritt die Absorption nur langsam ein). Es hat also den Anschein, als ob zur Entladung ein gewisser Gasgehalt der Spitze notwendig sein muß. Unter Berücksichtigung dieser Annahme erklärt sich auch der Umstand, daß mit fortschreitender Entgasung die Anspruchsspannung immer höhere Werte annimmt. Mit derselben Annahme kann man auch verschiedene andere später zu besprechende Formen der Kurven erklären.

Das Auftreten mehrerer Brennflecke und ihr Wandern

Ein anderes charakteristisches Merkmal der autoelektronischen Entladung ist das Wandern, überhaupt das Auftreten mehrerer Brennflecke. Die Photographie auf Taf. I, Fig. 4 zeigt den Antikathodenspiegel der Kammröhre bei einer Belastung von 4,5 Milli-Ampere und einer Dauer von 6 Minuten. Die Kammröhre hatte, wie schon erwähnt,

10 Spitzen, von denen sich etwa nur 5—6 an der Entladung beteiligten, während die übrigen Spitzen vielleicht eine etwas größere Entfernung hatten und deshalb versagten. Die Photographie zeigt uns eine große Anzahl von Brennflecken. Die verschiedene Schwärzung derselben kann man dadurch erklären, daß all diese Brennflecke nicht auf einmal vorhanden waren, sondern daß sie vielmehr gewandert sind. Je schwärzer nun ein Brennfleck ist, um so längere Zeit hat er auf der betreffenden Stelle verweilt. Die Größe der Brennflecke ist fast überall dieselbe.

Wie kann sich nun das Wandern der Brennflecke, überhaupt das Auftreten mehrerer erklären? Betrachten wir einmal eine Kathodenspitze unter dem Mikroskop Fig. 5, Taf. I, so sehen wir, daß die Spitze keine einheitliche Form besitzt, sondern sich aus vielen kleinen Nebenspitzen zusammensetzt. Die Entladung geht also in Wirklichkeit nicht von einer einheitlichen Spitze aus, sondern es sind eine ganze Anzahl kleiner Nebenspitzen daran beteiligt. Da nun der Austritt der Elektronen immer senkrecht zur Oberfläche stattfindet, so werden die von den verschiedenen Spitzen ausgehenden Elektronen die Antikathode an verschiedenen Stellen treffen, da ja die kleinen Nebenspitzen nicht alle die gleiche Richtung besitzen. Man könnte ferner annehmen, daß der Brennfleck dort auftreten müßte, wo sich die kürzeste Entfernung zwischen den Elektroden befindet. Aber auch dies trifft nicht immer zu. Es zeigt sich sogar oft, daß z. B. bei dem Rohre III sich der Brennfleck auf der aus Tantal bestehenden Schutzscheibe, die sich mehrere Zentimeter hinter dem Antikathodenspiegel befand, bildete. Da nun der größte Potentialabfall zwischen den Elektroden in unmittelbarer Nähe der Kathode stattfindet, ist durch diesen hauptsächlich die Richtung der Elektronen bestimmt, während das kleine Potentialgefälle in der Nähe der Antikathode keine größere Wirkung mehr darauf ausüben kann.

Das Wandern der Brennflecke könnte man sich dadurch erklären, daß von den vielen Nebenspitzen bald diese, bald jene anspricht, oder auch, daß sich die feinen Spitzen schnell entgast haben, die zur Entladung notwendige Gasmenge nicht mehr besitzen, also „verarmt“ sind, und sich an der Entladung

nicht mehr beteiligen können[1]), bis sie sich nach einiger Zeit wieder regeneriert haben. Somit läßt sich auch eine wiederholt auftretende Kurvenform erklären: Eine zur Entladung wesentlich beitragende Spitze verarmt langsam, die Kurve strebt einer scheinbaren Sättigung zu, bis bei höherer Spannung bisher an der Entladung unbeteiligte, entferntere Spitzen herangezogen werden und infolge ihres noch unverbrauchten Gasvorrates wieder einen normalen Entladungsvorgang hervorrufen. Die Sprünge der Kurven XI und XII, Taf. III bei Bestimmung der Anspruchsspannung ist ebenfalls auf obige Erscheinung zurückzuführen.

Die Entladung bei glühender Spitze

Es wäre möglich, daß die Entladung sich günstiger gestalte bzw. eher auftritt, wenn man die Kathode zum Glühen bringen würde. Ein derartiger, mit der Thermoelementspitze angestellter Versuch zeigte aber, daß im Gegenteil die Entladung sich bedeutend verschlechterte und es überhaupt nicht möglich war, Ergebnisse zu halten, die die Aufnahme einer Kurve ermöglichten. Außerdem setzte die Entladung später ein, als im kalten Zustande. In der Kombination, Hilfsspitze und Thermoelement geheizt, war es möglich, eine Kurve zu erhalten. Die Anspruchsspannung liegt um einige Tausend Volt höher als bei derselben Anordnung mit kalter Thermoelementspitze. Ein Glühen der Spitze ist also der Entladung hinderlich.

Die Scintillation

Eine weitere Merkwürdigkeit ist die vor allem bei kleineren Abständen auftretende „Scintillation". Sie zeigt das Gegenteil der Erscheinung einer „vergifteten" Spitze. Während dort die Entladung fast aussetzt und die Spannung stark ansteigt ist es hier gerade umgekehrt der Fall; die Spannung geht plötzlich zurück und die Stromstärke steigt rasch, oft über den doppelten Betrag. Die Scintillation macht sich äußerlich dadurch bemerkbar, daß auf der Antikathode an der Stelle des Brennfleckes plötzlich ein, den Ort nicht wechselnder, grell aufleuchtender Fleck und zwischen den Elektroden kurze

1) R. A. Millikan and C. F. Eyring, The pulling of electrons out of metals by intense electrical fields, Phys. Rev. 22. Nr. 5. S. 525. 1923.

Funkenübergänge auftreten. Betrachtet man diese Stelle mit einem Mikroskop, so hat derselbe das Aussehen eines brennenden Punktes. Ebenso plötzlich wie die Scintillation auftritt, verschwindet sie wieder, vor allem dann, wenn der Brennfleck sich verlagert. Oft aber ist es mit großer Mühe verbunden und gelingt erst nach längerer Zeit, durch dauerndes Aus- und Einschalten der Spannung die Erscheinung zu beseitigen. Dieselbe könnte man vielleicht dadurch erklären, daß der Brennfleck auf ein Oxyd- oder auch Staubteilchen der Antikathode trifft und dies durch die Energie der auftreffenden Kathodenstrahlen verdampft. Überhaupt macht sich bei der autoelektronischen Entladung infolge der Konzentration der Kathodenstrahlen auf einen kleinen Punkt eine starke Zerstäubung des Antikathodenmaterials bemerkbar, die sich meiner Ansicht nach auch nicht durch ausgezeichnet hohes Vakuum beseitigen läßt.[1])

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Spitzenentladung hat folgende Ergebnisse gezeigt:

Im allgemeinen steigt die Stromstärke mit wachsender Spannung stark an. Ob die Entlagung einer Sättigung zustrebt, konnte nicht festgestellt werden, zumal bei stärkerer Belastung eine starke Zerstäubung auftrat. Die Entladung wird begünstigt durch Anwesenheit von Alkali (Bestäubung sowie auch Dampfdruck). Je spitzer die Kathode ist, um so eher tritt die Entladung ein, ebenso auch, je geringer der Elektrodenabstand ist. Besitzt die Kathode mehrere gleiche Spitzen, so nimmt zwar die Anspruchsspannung einen höheren Wert an, die Stromstärke zeigt aber dafür um so steiler an. Ein Glühen der Spitze fördert die Entladung nicht, sondern erschwert sie. Der Elektronenaustritt ist wahrscheinlich abhängig von dem Gasgehalt der Spitze; ist derselbe erschöpft,

1) Nach Lilienfeld (Ztschr. f. Phys. 1923. S. 49) ist experimentell und technisch ohne Rücksicht auf den Elektrodenabstand zu beachten, daß nur die von ihm verwirklichte Einführung des Hochvakuums und beste Elektrodenentgasung es ermöglichen, nennenswerte Stromübergänge mit Konstanz und ohne Zerstörung der Elektroden zu verwirklichen.

die Spitze also verarmt, so geht die Entladung sichtbar zurück. Freies Gas scheint die Entladung störend zu beeinflussen. Die Inkonstanz der Entladung und das Wandern der Brennflecke beruht sicherlich darauf, daß die Kathodenspitze mehrere submikroskopische Nebenspitzen besitzt, die sich an der Entladung beteiligen. Da diese kleinen Spitzen schnell verarmen, ändert sich nach und nach die Zahl der zur Entladung beitragenden Nebenspitzen. Eine Scintillation ruft ein plötzliches Ansteigen der Stromstärke hervor. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf ein Glühen auf der Antikathode befindlicher Staub- und Oxydteilchen zurückzuführen, die bei diesem Glühen verdampfen.

Hrn. Prof. Dr. Lilienfeld bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet. Auch Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Wiener und Hrn. Dr. Hofmann möchte ich an dieser Stelle für das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit bestens danken.

Leipzig, Physikalisches Institut, Sommersemester 1925.

(Eingegangen 13. Juni 1926)

4. *Zur Molekülstruktur des Methan;* *von Viktor Guillemin jr.*

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Form des Moleküls. — § 3. Methode. — I. Teil: § 4. Das symmetrische Tetraeder. — § 5. Die symmetrische Pyramide; potentielle Energie. — § 6. Größe und Gestalt. — § 7. Zuordnung der Banden zu den Schwingungsrichtungen. — § 8. Vergleich der Stabilität von Tetraeder und Pyramide. — § 9. Die Eigenschwingungen des Pyramidenmodells. — § 10. Die symmetrischen Frequenzen. — § 11. Die antisymmetrischen Frequenzen. — § 12. Vergleich mit den Beobachtungen; Berechnung der Intensitäten. — II. Teil: § 13. Einleitung. — § 14. Das symmetrische Tetraeder. — § 15. Die symmetrische Pyramide; Größe, Form, Energie. — § 16. Die Eigenschwingungen. — Schlußbemerkung und Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Ionen in einem Molekülverband kann im wesentlichen durch drei Arten von Kräften dargestellt werden: Erstens die Coulombschen Kräfte der Ionenladung, zweitens eine abstoßende Kraft, welche mit höheren Potenzen des Abstandes abfällt, und schließlich eine Dipolkraft, welche von den gegenseitigen Deformationen der Ionen herrührt. Letztere kann bei freien Gasmolekülen ausschlaggebend sein für die Gleichgewichtskonfiguration der Ionen, wie z. B. Heisenberg[1]) und Hund[2]) für Wasser, Ammoniak und einige andere Moleküle gezeigt haben. Hund zeigt ferner[3]), daß beim H_2O und NH_3 die Gleichgewichtslagen der H-Ionen sich ganz innerhalb des negativen Ions befinden; eine Tatsache, welche Grimm[4]) allgemein ausspricht für Moleküle von dem Typ $X H_n$. Nun beruht die Anschauung, wonach die Gestalt eines Moleküls auf die Gleichgewichtskonfiguration

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 26. S. 196. 1924.
2) F. Hund, Ztschr. f. Phys. 31. S. 81. 1925.
3) F. Hund, a. a. O., S. 105.
4) H. Grimm, Ztschr. f. Elektrochemie 31. S. 474. 1925.

eines Systems von geladenen und deformierten Ionen zurückgeführt werden kann, natürlich darauf, daß diese Ionen trotz ihrer gegenseitigen Beeinflussung doch ihre Identität als selbständige Gebilde wahren. Inwiefern diese Anschauung im Falle von eindringenden H-Ionen abgeändert werden muß, kann nur durch möglichst viele empirische Belege entschieden werden.

Eine Untersuchung der Molekülstruktur des Methan ist nun deshalb interessant, erstens, weil die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des negativen C-Ions neue Gleichgewichtskonfigurationen bedingen könnte, und zweitens, weil die chemischen Eigenschaften (edelgasähnliches Verhalten) auf eine sehr enge Bindung der H-Kerne schließen läßt.

§ 2. Die Form des Moleküls

Alle die bisherigen Vorstellungen von der Molekülstruktur des Methan gehen aus von der Annahme einer symmetrischen Tetraederanordnung der vier H-Ionen um das zentrale C-Ion. Man sieht auch sofort ein, daß bei Annahme starrer Ionen dies die stabilste Form sein muß. Denn es kommen, vorausgesetzt daß alle H-Ionen gleichberechtigt sind, nur zwei Möglichkeiten in Betracht: das Quadrat mit dem C-Ion in der Mitte der Diagonalen und das symmetrische Tetraeder. Bei Annahme starrer Ionen, wo nur Zentralkräfte herrschen, gilt die Regel, daß die potentielle Energie ein Minimum ist, wenn ungleiche Ladungen möglichst nahe, gleiche Ladungen möglichst fern sind, also im Falle von CH_4 die H-Ionen möglichst weit voneinander entfernt und zugleich möglichst nahe an dem C-Ion. Es ist ohne weiteres klar, daß ein räumliches Gebilde (Tetraeder) hierzu günstiger ist als eine Figur in der Ebene.

Das symmetrische Tetraeder schien auch mit allen bisherigen Daten in Einklang zu sein. Das Modell ist diamagnetisch, hat keinen permanenten elektrischen Dipol und seine berechneten Dimensionen haben, wie wir später zeigen werden, die richtige Größenordnung. Auch schien das verhältnismäßig einfache Bandenspektrum eine entsprechend einfache Form anzudeuten.

Die eingehenden Untersuchungen von Cooley[1]) an dem

1) J. P. Cooley, Astrophys. Journ. 62. S. 13. 1925.

Bandenspektrum des Methan haben jedoch Daten geliefert, welche mit dem symmetrischen Tetraedermodell nicht zu vereinbaren sind. Insbesondere werden bei ungefähr 3,3 μ und 7,7 μ zwei intensive Banden beobachtet, welche beide eine scharf definierte Feinstruktur haben, und zwar ist bei 3,3 μ der Linienabstand 9,77 cm^{-1}, bei 7,7 μ 5,51 cm^{-1}. Die zwei Werte von $\Delta\nu$ deuten darauf hin, daß in dem Molekül zwei verschiedene Trägheitsmomente bzw. zwei diskrete Rotationsfrequenzen vorhanden sind, und zwar muß das kinematische Bild der verschiedenen Schwingungen und Rotationen in dem Molekül so beschaffen sein, daß mit je einer der Schwingungsfrequenzen nur eine Rotationsfrequenz kombiniert, denn andernfalls würde in jeder Bande eine Überlagerung beider Feinstrukturen stattfinden, was nicht beobachtet wird.

Man sieht ohne weiteres, daß ein symmetrischer Kreisel der ersten Forderung genügt, da er eine Rotations- und eine Präzessionsfrequenz besitzt. Wenn es ferner gelingt, das getrennte Auftreten dieser zwei Frequenzen zu deuten, so ist das beobachtete Spektrum qualitativ erklärt.

Dennison[1]) hat für das symmetrische Tetraeder dadurch eine ausgezeichnete Symmetrieachse gewonnen, daß er dem Molekül ein eingebautes „Elektronenschwungrad" zuordnete. In der Tat folgen hieraus zwei Quantenzahlen in dem kinetischen Energieausdruck nebst Auswahlregel, welche zu zwei Klassen von Feinstrukturen führen, eine Reihe von Singuletts und eine Dublettreihe. Da jedoch alle drei Trägheitsmomente des Moleküls gleich sind, kommen alle $\Delta\nu$ gleich heraus; der kleinere Wert in der 7,7 μ-Bande wird durch eine Überlagerung der zwei Klassen erklärt, bei einer gegenseitigen Verschiebung um den halben Abstand. Dies bedeutet, daß der eine beobachtete Abstand genau die Hälfte des anderen sein muß; tatsächlich ist die Abweichung von dem Verhältnis 1:2 weit außerhalb der Fehlergrenze der Beobachtungen. Außerdem würde das Vorhandensein eines permanenten mechanischen Momentes auch ein magnetisches Moment bedingen, so daß das Modell paramagnetisch wäre, was nicht beobachtet worden ist.

1) D. Dennison, Astrophys. Journ. 62. S. 84. 1925.

Es liegt deshalb nahe, die nötige ausgezeichnete Symmetrieachse in der Kernkonfiguration selbst zu suchen. Es kommen hier, bei vorausgesetzter Gleichberechtigung aller H-Ionen, nur zwei Möglichkeiten in Betracht: Das oben erwähnte Quadrat und die symmetrische Pyramide mit dem C-Ion an der „Spitze", den vier H-Ionen an den „unteren Ecken".

Bei Annahme starrer Ionen ist natürlich die Pyramidenform labil; das Quadrat ist jedenfalls gegen Verrückungen des C-Ions aus der Ebene der H-Ionen stabil. Wenn wir aber das C-Ion als polarisierbar betrachten, dann wird eine solche Verrückung einen Dipol erzeugen, welcher eine Kraft in der Richtung der Verrückung hervorruft. Bei einem kritischen Wert der Polarisierbarkeit wird das Quadrat labil und geht in die Pyramide über. Letztere Form ist also nur dann möglich, wenn die Polarisierbarkeit des C-Ions größer ist als der kritische Wert, und man könnte deshalb durch den Wert dieses Parameters allein zwischen den beiden Formen entscheiden, falls derselbe sicher bekannt wäre.[1]) Da dies jedoch nicht der Fall ist, ziehen wir es vor, in dem Folgenden die Entscheidung durch eine Berechnung der Trägheitsmomente zu treffen.

§ 3. Methode

Der Methode nach zerfällt die Arbeit in zwei Teile. Zuerst wird das Molekül als ein Gebilde von Punktladungen und Dipolen betrachtet, wobei drei phänomenologische Konstanten in den Potentialausdruck eingehen: In dem Dipolglied die „Polarisierbarkeit" α und in dem Abstoßungsglied b/r^n der „Abstoßungsfaktor" b und die „Abstoßungspotenz" n. Letztere ist in dieser Arbeit durchweg gleich fünf gesetzt, in Überein-

---

1) Der Wert von α berechnet sich aus der Molrefraktion mittels der Beziehung:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} R.$$

Nach Fajans und Joos, Ztschr. f. Phys. 23. S. 1. 1924 schwanken die Werte von R für das C-Ion von ungefähr 80, bei dem hypothetischen „freien" C^{4-}-Ion bis auf 6,55 bei dem stark deformierten (zusammengezogenen) C-Ion in der Methanverbindung. Letzterer Wert ergibt: $\alpha = 2{,}59 \cdot 10^{-24}$, was annähernd der Wert sein dürfte, welcher bei der Bildung von CH_4 maßgebend ist.

stimmung mit der theoretisch und experimentell begründeten Tatsache, daß bei der Reihenentwicklung der Abstoßungspotenz eines Ionenrumpfes das Glied mit der reziproken fünften Potenz das Wesentliche ist.

In dem zweiten Teil werden die positiven Ladungen wie zuvor als Punktladungen angenommen, die Gesamtheit der Elektronen, welche hier alle Kerne umgeben, werden jedoch als eine gleichmäßige negative Volumenladung schematisiert. Als einziger Parameter geht der Radius der Volumenladungskugel ein. Die Polarisierbarkeit und die Abstoßungen werden rein elektrostatisch berechnet.

I. Teil

Methanmodelle aus Punktladungen und Dipolen

§ 4. Das symmetrische Tetraeder

Wir betrachten das CH_4-Modell als bestehend aus einem vierfach negativ geladenen zentralen C-Ion, umgeben von vier H-Ionen, welche an den Ecken eines symmetrischen Tetraeders angeordnet sind. Da die H-Ionen als unpolarisierbar betrachtet

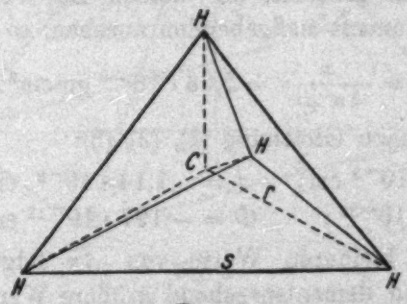


Fig. 1

werden und das C-Ion wegen der Symmetrie der Anordnung keinen einseitigen Kräften unterliegt und deshalb auch unpolarisiert bleibt, haben wir in diesem Falle nur das Coulombsche Potential und das Abstoßungsglied zu berücksichtigen.

Es sei r der Abstand C zu H, s der Abstand H zu H (vgl. Fig. 1). Die potentielle Energie wird dann ersichtlich:

$$\Phi = e^2\left[\frac{6}{s} - \frac{16}{r} + \frac{4b}{r^5}\right].$$

Da wir Symmetrie voraussetzen, sind r und s nicht unabhängig. Es gilt vielmehr:

$$r = \sqrt{3/8}\, s = 0{,}613\, s\,,$$

also:

$$\Phi = e^2\left[\frac{-12{,}3}{r} + \frac{4b}{r^5}\right]. \tag{1}$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung $\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0$ erhalten wir für r_0 den Wert:

$$12{,}3\, r^4 - 20\, b = 0\,. \tag{2}$$

Wegen der Symmetrie des Modells sind die drei Hauptträgheitsmomente gleich. Wir berechnen den Wert derselben, um eine Achse durch einen der H-Kerne, senkrecht zu der Ebene der drei anderen:

$$I = 3\, m_H(1/3\, s^2) = m_H s^2. \tag{3}$$

Da das beobachtete Bandenspektrum[1]) zwei gleich wohldefinierte Abstände 9,77 cm^{-1} und 5,41 cm^{-1} zeigt, können wir das Trägheitsmoment nicht eindeutig bestimmen. Wenn wir jedoch die Annahme von Dennison[2]) als richtig voraussetzen und den größeren der beiden $\Delta\nu$-Werte als den für das Trägheitsmoment maßgebenden ansehen, so folgt der Wert:

$$I = \frac{h}{4\pi^2\, \Delta\nu} = 5{,}66 \cdot 10^{-40}\ gmcm^2.$$

Hieraus folgt nach Gleichung (1), (2), (3):

$$s = 1{,}86 \cdot 10^{-8}\ cm; \qquad r = 1{,}14 \cdot 10^{-8}\ cm,$$
$$b = 1{,}03 \cdot 10^{-32}; \qquad \Phi = -197 \cdot 10^{-12}\ erg/Molekül.$$

Aus dem kleineren Werte von $\Delta\nu$ folgt ein größerer Wert von I und dementsprechend größere Werte von r und s.

Nach Grimm sollen die H-Kerne bei CH_4 innerhalb der L-Schale, Radius $\sim 10^{-8}$ cm, liegen. Die obigen Werte von r und s sind demnach etwas zu groß. Der Wert von b läßt sich nicht direkt kontrollieren. Er ist aber maßgebend für den Wert von Φ, über welchen wir bei dem Vergleich zwischen dem Tetraeder- und Pyramidenmodell näheres ermitteln werden. Es sei hier nur erwähnt, daß der obige Wert die richtige Größenordnung hat.

---

1) Vgl. S. 175.
2) D. Dennison, a. a. O.

Auf eine weitere Prüfung dieses Modells durch Berechnung seiner Eigenfrequenzen werden wir hier verzichten, da es dem beobachteten Spektrum nicht einmal in qualitativer Hinsicht gerecht wird.[1])

§ 5. Symmetrische Pyramide; potentielle Energie

Es sei das C-Ion an der Spitze einer Pyramide und die vier H-Ionen an den Ecken der quadratischen Basis. Da in diesem Falle das C-Ion in dem Gleichgewichtszustande unter einseitigen Kräften steht, wird es polarisiert sein. Wir führen außer b den zweiten phänomenologischen Parameter α ein, definiert als der induzierte Dipol pro Einheit der induzierenden elektrischen Feldstärke.

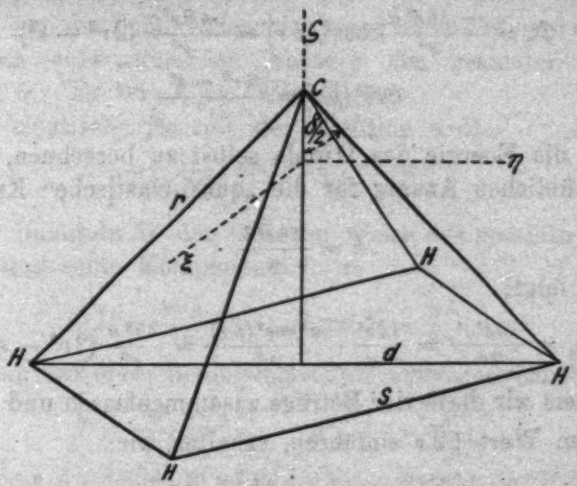


Fig. 2

Die potentielle Energie setzt sich zusammen aus: Das Coulombsche Potential Φ_1; die höheren Abstoßungsglieder Φ_2; die Anziehung des induzierten Dipols auf die H-Ionen Φ_3; die innere Energie des Dipols Φ_4. Es ist leicht ersichtlich:

$$\Phi_1 = e^2\left[\frac{4}{s} + \frac{2}{d} - \frac{16}{r}\right]$$

wo r der Abstand C zu H, s der Abstand H zu H längs einer Seite der Basis und d der diagonale Abstand zweier H-Ionen ist (vgl. Fig. 2).

1) Vgl. S. 175.

Für das Abstoßungspotential machen wir wie bei dem Tetraeder den Ansatz:

$$\Phi_2 = \frac{4e^2 b}{r^5} .$$

Um Φ_3 zu berechnen, betrachten wir die Deformation des C-Ions als die eines Dipols mit der Ladung $4e$ und dem Abstand l, also $p = 4el$. Dann ist die Energie gegen die vier H-Kerne:

$$\Phi_3 = -16e^2\left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r + l\cos(pr)}\right] \cong \frac{-16e^2}{r^2} l\cos(pr).$$

Aus der Definition von α folgt:

$$p = \alpha\mathfrak{E} = 4el; \qquad l = \frac{\alpha\mathfrak{E}}{4e} = \frac{\alpha\cos(pr)}{r^2}$$

und: $$\Phi_3 = \frac{-16e^2\alpha}{r^4}\cos^2(pr) = \frac{-8e^2\alpha}{r^6}(2r^2 - s^2)$$

wegen: $$\cos^2(pr) = \frac{2r^2 - s^2}{2r^2} .$$

Um die Energie des Dipols selbst zu berechnen, machen wir den üblichen Ansatz für die „quasi-elastische" Kraft:

$$k = \frac{16e^2 l}{\alpha} .$$

Hieraus folgt:

$$\Phi_4 = \frac{16e^2 l^2}{2\alpha} = \frac{16e^2}{2\alpha}\cdot\frac{\alpha^2\cos^2(pr)}{r^4} = \frac{4e^2\alpha}{r^6}(2r^2 - s^2).$$

Indem wir diese vier Beträge zusammenfassen und zugleich für d den Wert $\sqrt{2}\,s$ einführen, erhalten wir:

$$(4) \qquad \Phi = e^2\left[\frac{5{,}41}{s} - \frac{16}{r} + \frac{4b}{r^5} - \frac{4\alpha}{r^6}(2r^2 - s^2)\right] .$$

§ 6. Größe und Gestalt

Aus den zwei Gleichgewichtsbedingungen: $\frac{\partial\Phi}{\partial r} = \frac{\partial\Phi}{\partial s} = 0$ folgt:

$$(5) \qquad 8\alpha s^3 - 5{,}41\, r^6 = 0 ,$$

$$(6) \qquad 4r^5 + 8\alpha r^2 - 5br - 6\alpha s^2 = 0 .$$

Wir führen ein körperfestes, rechtwinkliges Koordinatensystem $\xi\eta\zeta$ ein, dessen ζ-Achse mit der Symmetrieachse der Pyramide zusammenfällt. Der Schwerpunkt liegt auf drei-

viertel der Höhe. Die Hauptträgheitsmomente um die Schwerpunktachsen sind also:

$$I_\xi = I_\eta = m_H (3r^2 - {}^1/_2 s^2), \tag{7}$$

$$I_\zeta = m_H (2s^2). \tag{8}$$

Die fünf Gleichungen (4) bis (8) enthalten insgesamt die sieben unbekannten:

$$\Phi,\ r,\ s,\ b,\ \alpha,\ I_\xi,\ I_\zeta.$$

Wir bestimmen I_ξ und I_ζ aus den Feinstrukturen der Banden.

Berechnung der Trägheitsmomente

Die Bewegung des Pyramidenmodells ist die eines kräftefreien symmetrischen Kreisels, d. h. sie besteht aus einer Rotation um die Symmetrieachse ζ und einer Präzession dieser Achse um eine raumfeste Achse z des gesamten Impulsmoments D. Es sei ϑ der Winkel (ζz).

Die kinetische Energie der Rotation wird:

$$2T = D^2 \left[\frac{\sin^2 \vartheta}{I_\xi} + \frac{\cos^2 \vartheta}{I_\zeta} \right].$$

Wir quanteln in der üblichen Weise das gesamte Impulsmoment und seine Komponente in z:

$$D = \frac{m h}{2\pi}; \qquad D \cos \vartheta = \frac{n h}{2\pi}.$$

Indem wir diese Bedingungen in T einsetzen, erhalten wir:

$$T = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[m^2 \frac{1}{I_\xi} + n^2 \left(\frac{1}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} \right) \right]. \tag{9}$$

In dem Ausdruck (9) ist m die Quantenzahl der Präzession, n die der Rotation. Um die Auswahlregeln für diese Quantenzahlen abzuleiten, werden wir hier ein Resultat von § 9 vorwegnehmen. Es wird sich dort zeigen, daß nur solche Schwingungen der Kerne möglich sind, bei welchen das resultierende elektrische Moment, welches allein maßgebend ist für die Ausstrahlung, genau parallel oder senkrecht zu der Symmetrieachse des Modells steht. Wir brauchen deshalb nur diese zwei Schwingungsrichtungen des Momentes zu berücksichtigen.

Nun kann offenbar eine Rotation und eine lineare Schwingung nur dann eine Kombinationsfrequenz ausstrahlen,

wenn die Schwingung eine Komponente senkrecht zu der Rotationsachse besitzt. Daraus folgt sofort, daß die parallele Schwingung nicht mit der Rotation um die ζ-Achse kombinieren kann, sondern nur mit der Präzession um z. Bei der senkrechten Schwingung werden jedoch Rotation und Präzession als Kombinationsschwingungen auftreten, außer in der z-Komponente, wo die Präzession herausfällt. In die Sprache des Korrespondenzprinzips übertragen heißt das:

Bei der parallelen Schwingung ist: $\Delta m = \pm 1,\ \Delta n = 0,$

Bei der senkrechten ist: $\Delta n = \pm 1,\ \Delta m = \pm 1$ oder $0.$

Nun hat Cooley[1]) außer den zwei starken Banden mit $\Delta\nu = 9{,}77\ \text{cm}^{-1}$ bzw. $5{,}41\ \text{cm}^{-1}$ eine dritte schwache Bande beobachtet, mit dem Linienabstand $\sim 15{,}3\ \text{cm}^{-1}$, also fast genau die Summe der $\Delta\nu$ der zwei starken Banden. Es liegt nahe, diesen drei $\Delta\nu$ die drei möglichen Übergänge: in m allein, in n allein, in m und n parallel, zuzuorden. Indem wir ferner das Resultat von § 7 vorwegnehmen, und den Übergang in m der 3,3 μ-Bande mit $\Delta\nu = 9{,}77\ \text{cm}^{-1}$ zuordnen, folgt aus Gleichung (9):

Für die 3,3 μ-Bande (parallele Schwingung)

$$\Delta m = \pm 1; \qquad \Delta n = 0$$

$$\Delta\nu_{\parallel} = \frac{h}{4\pi^2}\frac{1}{I_z} = 9{,}77\ \text{cm}^{-1}.$$

Für die 7,7 μ-Bande (senkrechte Schwingung)

$$\Delta n = \pm 1; \qquad \Delta m = 0$$

$$\Delta\nu_{\perp} = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi}\right) = 5{,}41\ \text{cm}^{-1}.$$

Wir erhalten:

$$I_\xi = 5{,}65 \cdot 10^{-40}\ \text{gmcm}^2$$

$$I_\zeta = 3{,}64 \cdot 10^{-40}\ \text{gmcm}^2.$$

Diese Werte ergeben nach den Gleichungen (4) bis (8):

$$r = 1{,}15 \cdot 10^{-8}\ \text{cm};^2) \qquad s = 1{,}05 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

$$\alpha = 1{,}34 \cdot 10^{-24}; \qquad b = 2{,}31 \cdot 10^{-33};$$

$$\Phi = -\,176 \cdot 10^{-13}\ \text{erg pro Molekül.}$$

1) J. P. Cooley, a. a. O., S. 82.

2) Aus diesen Dimensionen ist ersichtlich, daß die Kernkonfiguration kein Quadrat sein kann. In qualitativer Übereinstimmung hiermit folgt, daß der kritische Wert von α (vgl. Anm. S. 176), welcher sich aus Gleichung (5) und (8) mit dem Ansatz $s \cong \sqrt{2}\,r$ berechnet nur ungefähr $0{,}1 \cdot 10^{-24}$ beträgt.

Wenn wir nun für den Radius des C-Ions den Wert ungefähr 10^{-8} cm annehmen[1]), dann folgt aus diesen Dimensionen der Kernkonfiguration, daß bei Methan, wie bei H_2O und NH_3 die H-Kerne sich in dem Innern des C-Ions befinden.[2]) Wenn nämlich der C-Kern und die zwei *K*-Elektronen als eine Ladung $+4e$ betrachtet werden, dann muß der Schwerpunkt der acht *L*-Elektronen im Zeitmittel ungefähr auf halber Höhe der Pyramide liegen, damit der Dipol des ganzen Moleküls Null sei. Man überzeugt sich leicht, daß hierbei die H-Kerne innerhalb der *L*-Schale des C-Ions zu liegen kommen.

§ 7. Zuordnung der Banden zu den Schwingungsrichtungen

Diese Werte wollen wir nun mit den Beobachtungstatsachen vergleichen und zugleich die Zuordnung der parallelen Schwingung zu der 3,3 μ-Bande rechtfertigen. Aus dem kinematischen Bilde der Bewegung[3]) können wir zunächst nur folgern:

Bei der parallelen Schwingung ($\Delta m = \pm 1$, $\Delta n = 0$) ist:

$$|\Delta \nu_{\parallel}| = \frac{h}{4\pi^2 I_\zeta} .$$

Bei der senkrechten Schwingung ($\Delta n = \pm 1$, $\Delta m = 0$) ist:

$$|\Delta \nu_{\perp}| = \frac{h}{4\pi^2} \left(\frac{1}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} \right) .$$

Je nachdem wir die zwei beobachteten Linienabstände dem $\Delta \nu_{\parallel}$ bzw. $\Delta \nu_{\perp}$ zuordnen, bekommen wir andere Wertepaare für I_ξ und I_ζ und zwar im ganzen vier Werte, denn wir können bei jeder der beiden Zuordnungen den Ausdruck $\left(\frac{1}{I_\zeta} - \frac{1}{I_\xi} \right)$ positiv oder negativ nehmen. Wir erhalten folgendes Schema:

	$\Delta \nu_{\parallel}$	$\Delta \nu_{\perp}$	I_ξ	I_ζ
1)	+ 9,77	+ 5,41	5,65	3,64
2)	+ 9,77	− 5,41	5,65	12,7
3)	+ 5,41	+ 9,77	10,2	3,64
4)	+ 5,41	− 9,77	10,2	− 12,7

Die Wahl 4) können wir sofort ausschließen, da sie zu einem negativen Werte von I_ζ führt. Unter den übrigen drei Werte-

1) Vgl. H. Grimm, a. a. O.
2) Vgl. S. 178.
3) Vgl. S. 182.

paaren können wir nicht a priori entscheiden. Wir müssen vielmehr diese Werte nacheinander in das Gleichungssystem (4) bis (8) einsetzen und für jedes die entsprechenden Werte von r, s, α, b und Φ berechnen, worauf wir durch Vergleich mit den empirischen Daten unsere Wahl treffen werden. Wir bekommen folgende Resultate:

	I_ξ (in 10^{-40} gmcm^2)	I_ζ	r (in 10^{-8} cm)	s	α 10^{-24}	b 10^{-32}	Φ in 10^{-12} erg pro Molekül
1)	5,65	3,64	1,15	1,05	1,34	2,31	− 176
2)	5,65	12,7	1,34	1,96	0,506	1,88	− 166
3)	10,2	3,64	1,50	1,05	6,52	13,92	− 135

Aus den empirischen Daten können wir folgendes entnehmen:

a) *r und s.* Nach Grimm sind die H-Kerne bei CH_4 innerhalb der Oberfläche des „Pseudoatoms" dessen Radius ungefähr 1 Å ist. Demnach wäre 1) der beste Wert.

b) α. Der Wert von α für CH_4 aus der Molrefraktion $R = 6{,}55$ nach der Formel:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \cdot R$$

berechnet, ist $\alpha = 2{,}59 \cdot 10^{-24}$. Diese Polarisierbarkeit muß im wesentlichen von dem C-Ion herrühren, dürfte also nicht viel von dem obigen α des Ions abweichen.

Ferner können wir den Wert der Polarisierbarkeit kontrollieren an der Tatsache, daß das CH_4-Molekül keinen permanenten Dipol besitzt. Dies bedeutet, daß der Moleküldipol, welcher aus dem C-Ion und den vier H-Ionen gebildet wird, genau kompensiert werden muß von dem Ionendipol, welchen die H-Ionen in dem deformierbaren C-Ion induzieren. Den Wert von α, d. h. der Dipol pro Einheit der induzierenden Feldstärke, welcher nötig ist, um diese Kompensation zu erzielen, können wir leicht berechnen, indem wir das Feld der vier H-Kerne als ein homogenes Feld am Orte des C-Ions betrachten; eine allerdings grobe Annäherung, die jedoch für unsere Zwecke genügt. Wir erhalten für die drei Fälle die Werte[1]):

1) Die Gleichung:

$$\alpha_0 = \frac{p}{\mathfrak{E}} = \frac{4\,e\,r\cos(r\,p)}{4\,e/r^2\cos(r\,p)}$$

	1)	2)	3)
$\alpha_0 =$	1,52[1])	2,40	$3{,}36 \cdot 10^{-24}$.

Beide Kontrollen geben die beste Übereinstimmung für 1).

c) Φ. Den Wert der Energie können wir durch folgenden Kreisprozeß bestimmen:

$$\Phi + Q + 2D + 4J + E + B = 0;$$

wo:

B = Bildungswärme des CH_4 aus H_2 u. festem C	= − 19[2])	Kcal	pro Mol
Q = Verdampfungswärme des C	= 168	„	„ „
D = Dissoziationswärme von H_2	= 79	„	„ „
J = Ionisationswärme von H	= 312	„	„ „
E = Elektronenaffinität des C	= 0 bis 1070	„	„ „
Φ = Elektrostatische Energie	= −1590 bis −2660	„	„ „

Den Wert der Elektronaffinität können wir nicht empirisch bestimmen, da das C^{4-}-Ion natürlich instabil wäre und nicht beoabachtet werden kann. Auch liegen keine Daten vor, woraus der Wert indirekt abgeleitet werden könnte. Da aber sicherlich positive Arbeit benötigt wird, um das C-Atom vierfach aufzuladen, können wir als unteren Wert für E Null setzen. Als oberen Wert berechnen wir die Arbeit, welche benötigt wird, um vier Elektronen aus unendlichem Abstande auf einer geometrischen Kugel von dem Radius des CH_4-Moleküls in symmetrischer (Tetraeder) Anordnung zu bringen, da wir bestimmt behaupten können, daß das Vorhandensein des C-Atoms im Mittelpunkt dieser Kugel den Betrag der so berechneten Arbeit verringern wird.

Die Schwankung in dem Werte von Φ ist leider recht groß, doch können wir trotzdem die Größenordnung mit

---

könnten wir als sechste Gleichung zu dem Gleichungssystem (4) bis (8) hinzunehmen, so daß von den sieben Unbekannten nur noch eine empirisch zu bestimmen wäre. Wir haben es jedoch vorgezogen, wegen der groben Annäherung, welche diese Gleichung enthält, beide Trägheitsmomente empirisch zu bestimmen.

1) Durch die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen diesem Werte von α_0 und dem berechneten α-Wert der Pyramide ist der Beweis erbracht, daß der starke Dipol der Ionenkonfiguration bei einem durchaus plausiblen Werte von α tatsächlich durch den induzierten Dipol des C-Ions kompensiert werden kann, so daß der resultierende Dipol jedenfalls sehr klein wird, wie es die Beobachtungen verlangen.

2) Vgl. Landolt und Börnstein, Tabellen.

Sicherheit bestimmen. In erg pro Molekül sind die Extremwerte:

$$\Phi = (-110 \text{ bis } -184) \cdot 10^{-12} \text{ erg pro Molekül.}$$

Es läßt sich hieraus keine Entscheidung für eine der drei berechneten Φ-Werte treffen. Aus der Gesamtheit all der oben angegebenen Daten können wir jedoch bestimmt die Wahl 1) als die wahrscheinlichste erklären.

Es sind also I_ξ und I_ζ, und demnach $\Delta\nu_\parallel$ und $\Delta\nu_\perp$ eindeutig bestimmt und zwar so, daß $\Delta\nu_\parallel$ gleich 9,77 cm^{-1} (dem Linienabstande der 3,3 μ-Bande) ist. Dies bedeutet aber, daß die 3,3 μ-Bande von der parallelen Schwingung, die 7,7 μ-Bande von der senkrechten Schwingung erzeugt wird, wie wir es in § 6 vorausgesetzt hatten.

§ 8. Vergleich der Stabilität von Tetraeder und Pyramide

Aus den zwei Potentialausdrücken (1) und (4) ist ersichtlich, daß man bei gegebenem r, s und α beide Ausdrücke in die Form bringen kann:

$$\Phi = P + Q\,b.$$

Indem wir in beiden Fällen die entsprechenden Werte einführen, erhalten wir für das Tetraeder:

$$10^{12} \cdot \Phi_T = -246 + 47{,}5\,b \cdot 10^{32},$$

für die Pyramide:

$$10^{12} \cdot \Phi_P = -280 + 45{,}4\,b \cdot 10^{32}.$$

Da b als eine Konstante des C-Ions definiert worden ist, sollte sie bei beiden Formen des Moleküls nahezu denselben Wert haben.[1]) Aus den beiden Ausdrücken für Φ_T und Φ_P folgt, daß für alle möglichen Werte von b ($b < 0$ kommt nicht in Betracht) die Pyramide stabiler ist als das Tetraeder. Die Zahlenwerte bei $b = 2{,}31 \cdot 10^{-32}$ sind:

$$\Phi_T = -136 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül},$$

$$\Phi_P = -175 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Molekül}.$$

Der Unterschied ist, wie man sieht, nicht sehr groß und man darf diesem Resultat keine entscheidende Bedeutung zumessen.

---

1) Der Einfluß der Deformation bei der Pyramide ist in dem α-Glied berücksichtigt.

Die Stabilität des Pyramidenmodells werden wir beweisen, indem wir zeigen, daß es kleine Schwingungen um seine Ruhelage ausführen kann.

§ 9. Die Eigenschwingungen des Pyramidenmodells

Soweit haben wir aus den Daten der Bandenspektren nur die Feinstrukturabstände benutzt, um die Ergebnisse unserer Annahmen zu prüfen. Es liegt natürlich nahe, auch die absoluten Werte der Schwingungsfrequenzen, welche der Mitte der Banden entsprechen, mit den berechneten Eigenfrequenzen zu vergleichen. Eine gute quantitative Übereinstimmung können wir dabei nicht erwarten, denn unsere Annahmen über die Art der Bindungskräfte sind nicht hinreichend, um die Frequenzen, welche stark von den Einzelheiten dieser Kräfte abhängen, richtig wiederzugeben. Dies gilt in erhöhtem Maße für den Fall der eindringenden H-Kerne, wo, wie wir später zeigen werden, insbesondere der Ansatz für das Abstoßungsglied Gleichung (4) nicht mehr den Tatsachen entspricht.

Wir führen jedoch die Berechnung der Eigenfrequenzen hier durch, teils, um die qualitativen Eigenschaften (Schwingungsrichtungen, relative Intensitäten) zu ermitteln, teils, um zu zeigen, daß unsere Annahmen jedenfalls die richtige Größenordnung ergeben.

Das Methanmolekül ist nach unseren Annahmen ein System von fünf Massenpunkten, welche kleine Schwingungen um eine Ruhelage ausführen. Von den 15 Bewegungsmöglichkeiten schalten wir sofort die sechs der Translation und Rotation aus, d. h. wir beschränken uns auf solche Bewegungen, wobei Gesamtimpuls und Drehimpuls gleich Null sind. Durch die Symmetrie des Modells wird die Zahl der Freiheitsgrade weiter reduziert, so daß, wie wir zeigen werden, nur noch vier Eigenschwingungen übrig bleiben, von denen ferner einige unter besonderen Umständen inaktiv werden können.

Wir gewinnen die möglichen Schwingungsformen aus den allgemeinen Sätzen, welche für ein Punktsystem mit einer Symmetrieebene gelten[1]):

1) Vgl. z. B. C. J. Brester, Krystallsymmetrie und Reststrahlen, Diss. Utrecht 1923, S. 11—18, auch S. 41; vgl. auch: Brester, Ztschr. f. Phys. 24. S. 324. 1924.

Es sind nur solche Schwingungen möglich, bei denen alle drei Komponenten entweder symmetrisch oder antisymmetrisch (d. h. spiegelbildlich zur Symmetrieebene oder spiegelbildlich mit Vorzeichenumkehr) gerichtet sind. Insbesondere schwingen Punkte in der Ebene entweder ganz in der Ebene oder senkrecht dazu.

Bei schwingenden Punktladungen steht das resultierende elektrische Moment entweder parallel oder senkrecht zu der Symmetrieebene.

Wir wenden diese Sätze auf unser Modell an, wobei wir beachten, daß hier vier Symmetrieebenen vorhanden sind, nämlich die vier Ebenen durch die Symmetrieachse, welche die Basis in den Diagonalen bzw. parallel zu den Seiten schneiden. Es genügt für unsere Zwecke, zwei dieser Ebenen zu betrachten, wobei es, wie wir zeigen werden, bei den symmetrischen Schwingungen gleichgültig ist, welches Paar wir wählen. Bei den antisymmetrischen Schwingungen kann nur eine der Ebenen als die „Antisymmetrieebene" betrachtet werden, da es offenbar unmöglich ist, daß eine Bewegung zu zwei nichtparallelen Ebenen zugleich antisymmetrisch erfolgt.

In der folgenden Diskussion heiße „nach oben" stets die Richtung parallel ζ von den H- zu den C-Ionen gerichtet, „nach außen" die radiale Richtung senkrecht von der ζ-Achse weg.

Wir betrachten zuerst die symmetrischen Schwingungen, wobei wir die zwei Ebenen parallel zu den Seiten der Basis als Symmetrieebene wählen. Hier kann der C-Kern den Symmetriebedingungen nur dadurch genügen, daß er ganz in der ζ-Achse schwingt. Damit der Gesamtimpuls erhalten bleibt, müssen die vier H-Kerne zusammen eine synchrone Schwingung ausführen, deren ζ-Komponente stets im entgegengesetzten Sinne ist zu der des C-Kernes und zwar mit dreifacher Amplitude, da die H-Kerne zusammen ein Drittel der Masse des C-Kerns besitzen. Die Schwingungen der H-Kerne können aber auch Komponenten senkrecht zur ζ-Achse haben, falls dieselben in bezug auf beide Symmetrieebenen spiegelbildlich sind d. h. identisch in Phase und Amplitude. Sie werden also ganz in der $\xi - \zeta$- bzw. $\eta - \zeta$-Ebene erfolgen. Dasselbe Resultat hätten wir sofort gewonnen, wenn wir

letztere Ebenen als Symmetrieebenen genommen hätten, da, wie oben bemerkt, bei den symmetrischen Schwingungen Punkte in der Symmetrieebene ganz in dieser Ebene bleiben. Da diese senkrechten Komponenten alle zugleich nach außen bzw. nach innen erfolgen, bleiben Gesamtimpuls und Drehimpuls erhalten.

Jeder der H-Kerne hat demnach zwei Freiheitsgrade. Seine Bewegung ist ferner mit denen der anderen H-Kerne und der des C-Kerns durch Symmetrie und Impulssätze, wie wir oben sahen, derart gekoppelt, daß die fünf Kerne zusammen nur zwei Freiheitsgrade besitzen und demnach zusammen zwei Schwingungsfrequenzen haben. Führen die H-Kerne diese zwei nichtkommensurablen Schwingungen zugleich aus, so ist

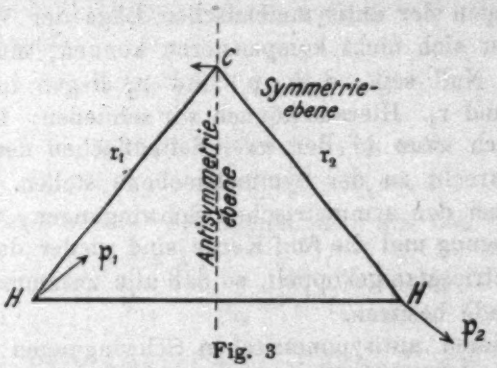


Fig. 3

das kinematische Bild der Bahnen eine nichtschließende Lissajoufigur. Die Bahn des C-Kerns ist die Projektion dieser Figur auf die ζ-Achse aber im entgegengesetzten Sinne und in einem dreifach kleineren Maßstabe.

Bei den soeben beschriebenen Schwingungen ist das resultierende elektrische Moment, welches natürlich allein maßgebend ist, für die Ausstrahlung, stets in der ζ-Richtung, d. h. in der Symmetrieachse der Pyramide. Es ist dies also die Bewegung, welche wir in § 6 als die „parallele Schwingung" bezeichnet haben.

Zur Beschreibung der antisymmetrischen Schwingungen wählen wir eine der Ebenen parallel zu den Seiten der Basis als die Antisymmetrieebene; die dazu senkrechte ist dann eine Symmetrieebene. Wir betrachten die Pyramide senkrecht zu letzterer (Fig. 3).

Es sei die Elongation des C-Kerns nach links. Damit der Gesamtimpuls Null sei, müssen die Bewegungen der H-Kerne Komponenten nach rechts besitzen, werden aber im allgemeinen auch Komponenten nach außen und oben bzw. nach innen und unten aufweisen. Die Impulse der zwei linken bzw. der zwei rechten Kerne können wir zu einem Vektor $\mathfrak{p}_1$ bzw. $\mathfrak{p}_2$ in der Symmetrieebene zusammenfassen. (Vgl. Fig. 3.) Es seien $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ die Vektoren zu den Angriffspunkten der Impulse $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ in bezug auf eine Momentachse senkrecht zu der Symmetrieebene durch C. Dann muß bei der Bewegung gelten:

$$[\mathfrak{r}_1, \mathfrak{p}_1] + [\mathfrak{r}_2, \mathfrak{p}_2] = 0.$$

Da wegen der antisymmetrischen Lage der Vektoren die zwei Glieder sich nicht kompensieren können, muß jedes für sich gleich Null sein, d. h. $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ liegen in den Richtungen $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$. Hieraus können wir schließen: Die H-Kerne bewegen sich ganz in den zwei Seitenflächen der Pyramide, welche senkrecht zu der Symmetrieebene stehen. Wir haben hier, wie bei den symmetrischen Schwingungen, wieder eine ebene Bewegung und die fünf Kerne sind wieder durch Impuls- und Symmetriesätze gekoppelt, so daß alle zusammen nur zwei Freiheitsgrade besitzen.

Bei diesen antisymmetrischen Schwingungen ist das resultierende elektrische Moment stets senkrecht zu der Symmetrieachse der Pyramide. Dies ist also die Bewegung, welche wir in § 6 die „senkrechte Schwingung" genannt haben.

Wir haben also durch Symmetriebetrachtungen und Anwendung der Impulssätze das gegebene Problem mit 15 Freiheitsgraden reduziert auf zwei getrennte Probleme mit je zwei Freiheitsgraden.

§ 10. Die symmetrischen Frequenzen

Zur Beschreibung der symmetrischen Bewegungen wählen wir die folgenden zwei Koordinaten:

q_1: die radiale Elongation der H-Kerne nach außen und senkrecht zu ζ.

q_2: die ζ-Elongation nach oben.

Wegen des Impulssatzes ist dann die Elongation des C-Kerns gleich $-\frac{1}{8} q_2$.

Die kinetische und potentielle Energie schreiben wir in der Form:

$$2T = a_{11}\dot{q}_1^2 + 2a_{12}\dot{q}_1\dot{q}_2 + a_{22}\dot{q}_2^2,$$
$$2\Phi = b_{11}q_1^2 + 2b_{12}q_1q_2 + b_{22}q_2^2,$$

wo die a_{ik} Funktionen der Massen, die b_{ik} die zweiten Ableitungen von Φ in der Gleichgewichtslage sind.

Da q_1 und q_2 orthogonal sind, folgt:

$$a_{12} = 0,$$

und wir erhalten, indem wir (12) und (13) in die Lagrangesche Bewegungsgleichung einführen:

$$(10)\qquad \begin{cases} a_{11}\ddot{q}_1 + b_{11}q_1 + b_{12}q_2 = 0, \\ a_{22}\ddot{q}_2 + b_{12}q_1 + b_{22}q_2 = 0. \end{cases}$$

Aus dem Ansatz:

$$(11)\qquad q_1 = A_1 e^{\omega t}; \qquad q_2 = A_2 e^{\omega t}$$

folgt:

$$(12)\qquad \begin{cases} A_1(a_{11}\omega^2 + b_{11}) + A_2 b_{12} = 0 \\ A_1 b_{12} + A_2(a_{22}\omega^2 + b_{22}) = 0 \end{cases}$$

und die Werte von ω^2 bestimmen sich aus den Gleichungen:

$$(13)\qquad \begin{vmatrix} a_{11}\omega^2 + b_{11} & b_{12} \\ b_{12} & a_{22}\omega^2 + b_{12} \end{vmatrix} = 0.$$

Aus:

$$2T = 4m_H(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + 12m_H(1/3\,\dot{q}_2)^2$$

folgt:

$$(14)\qquad \begin{cases} a_{11} = 6{,}60 \times 10^{-24}, \\ a_{22} = 8{,}80 \times 10^{-24}. \end{cases}$$

Die b_{ik} schreiben wir als Funktionen der zweiten Ableitungen von Φ nach r und s und den Ableitungen der r und s nach den q_i:

$$(15)\quad b_{ik} = \Phi_{q_iq_k} = \Phi_{rr}r_{q_i}r_{q_k} + \Phi_{rs}(r_{q_i}s_{q_k} + r_{q_k}s_{q_i}) + \Phi_{ss}s_{q_i}s_{q_k}.$$

Aus Gleichung (4) folgt:

$$(16)\qquad \begin{cases} \Phi_{rr} = e^2\left[\dfrac{-32}{r^3} + \dfrac{120\,b}{r^7} - \dfrac{160\,a}{r^6} + \dfrac{168\,a\,s^2}{r^8}\right] \\ \Phi_{ss} = e^2\left[\dfrac{10{,}8}{s^3} + \dfrac{8\,a}{r^6}\right]; \qquad \Phi_{rs} = e^2\left[\dfrac{-48\,a\,s}{r^7}\right]. \end{cases}$$

Aus der Geometrie des Modells (vgl. Fig. 2) folgt:

$$(17)\quad r_{q_1} = \sin\frac{\delta}{2}; \quad r_{q_2} = -\frac{4}{8}\cos\frac{\delta}{2}; \quad s_{q_1} = \sqrt{2}; \quad s_{q_2} = 0.$$

Wir setzen die in § 6 berechneten Werte:

$r = 1{,}15 \cdot 10^{-8}$; $s = 1{,}05 \cdot 10^{-8}$; $a = 1{,}34 \cdot 10^{-24}$; $b = 2{,}31 \cdot 10^{-32}$

in (16) und (17) ein und erhalten:

(18) $\Phi_{rr} = 16{,}9 \cdot 10^{6}$; $\Phi_{ss} = 3{,}22 \cdot 10^{6}$; $\Phi_{rs} = -5{,}85 \cdot 10^{6}$;

(19) $r_{q_1} = 0{,}645$; $r_{q_2} = -1{,}02$; $s_{q_1} = \sqrt{2}$; $s_{q_2} = 0$.

Aus diesen Werten folgt nach (15):

(20) $b_{11} = 2{,}82 \cdot 10^{6}$; $b_{12} = -2{,}67 \cdot 10^{6}$; $b_{22} = 17{,}6 \cdot 10^{6}$.

Die Werte von a_{ik} und b_{ik} aus (14) und (20) setzen wir nun in (13) ein und erhalten für ω^2 die zwei Werte:

(21) $\omega_1^2 = -2{,}07 \cdot 10^{30}$; $\omega_2^2 = -0{,}35 \cdot 10^{30}$.

Die Werte von ω sind also imaginär, was nach dem Ansatz (11) die Existenz von kleinen Schwingungen um die

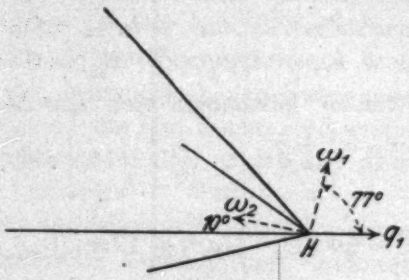


Fig. 4

Ruhelage und somit die Stabilität gegen die Verrückungen q_1 und q_2 sichert.

Die entsprechenden Wellenlängen sind:

$$\lambda_1 = 1{,}31\ \mu; \qquad \lambda_2 = 3{,}1\ \mu.$$

Die in (21) berechneten Werte von ω^2 setzen wir nun in (12) ein, um die Amplitudenverhältnisse zu bestimmen. Es ist:

$$\operatorname{tg} \vartheta_1 = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{\omega_1} = 4{,}45; \qquad \vartheta_1 = 77^0$$

$$\operatorname{tg} \vartheta_2 = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{\omega_2} = -0{,}184; \qquad \vartheta_2 = 170^0$$

(vgl. Fig. 4).

Diese Resultate werden wir in § 12 mit den Beobachtungen vergleichen.

§ 11. Die antisymmetrischen Frequenzen

In § 9 wurde der Beweis erbracht, daß die antisymmetrischen Schwingungen der H-Kerne ganz in zwei Seitenflächen der Pyramide (E_{12} und E_{34} Fig. 5) erfolgen. Wir wählen deshalb zur Beschreibung dieser Bewegungen folgende zwei Koordinaten:

q_3: Die Elongation der H-Kerne in der s-Richtung, nach außen für die Kerne in E_{12}, nach innen für jene in E_{34}.

q_4: Die Elongation der H-Kerne senkrecht zu s, nach oben in E_{12}, nach unten in E_{34}.

Die Elongation des C-Kerns ist dann

$$-\frac{1}{3} q_4 \sin\frac{\psi}{2},$$

wo $\psi/2$ der halbe Winkel zwischen E_{12} und E_{34} ist.

Die kinetische und potentielle Energie schreiben wir in der Form:

$$2T = a_{33}\dot{q}_3^2 + 2a_{34}\dot{q}_3\dot{q}_4 + a_{44}\dot{q}_4^2,$$
$$2\Phi = b_{33}q_3^2 + 2b_{34}q_3q_4 + b_{44}q_4^2.$$

Aus elementaren Betrachtungen folgt:

$$2T = 4m_H(\dot{q}_3^2 + \dot{q}_4^2) + 12m_H\left(\frac{1}{3}\dot{q}_4\sin\frac{\psi}{2}\right)^2$$

und, da $\sin\frac{\psi}{2} = 0{,}52$:

$$(22)\quad \begin{cases} a_{33} = 4m_H = 6{,}60\cdot 10^{-24}; & a_{34} = 0, \\ a_{44} = \left(4 + \frac{4}{3}\sin^2\frac{\psi}{2}\right)m_H = 7{,}19\cdot 10^{-24}. \end{cases}$$

Die b_{ik} $(i = 3{,}4;\ k = 3{,}4)$ können wir wieder in der Form (15) schreiben, wobei das Vorzeichen der r_{q_i} und s_{q_i} beachtet werden muß. Man überzeugt sich leicht, daß bei allen vier q_3 und q_4 dieselben Vorzeichen herauskommen, so daß die Ableitung von Φ nach den vier q_3, q_4 das vierfache der Ableitung nach den einzelnen q_3, q_4 beträgt, wie es sein muß.

Aus der Geometrie des Modells (Fig. 5) folgt:

$$(23)\quad \begin{cases} r_{q_3} = \pm\sin\frac{\varphi}{2}; & s_{q_3} = \pm 1, \\ r_{q_4} = \mp\cos\frac{\varphi}{2}\left(1 + \frac{1}{3}\sin^2\frac{\psi}{2}\right); & s_{q_4} = \mp\sin\frac{\psi}{2}. \end{cases}$$

Indem wir die in § 6 berechneten Werte:

$$r = 1{,}15\cdot 10^{-8}; \qquad s = 1{,}05\cdot 10^{-8}$$

einsetzen, erhalten wir:

$$(23') \quad \begin{cases} r_{q_3} = \pm 0{,}456; & s_{q_3} = \pm 1, \\ r_{q_4} = \mp 0{,}970; & s_{q_4} = \mp 0{,}515. \end{cases}$$

Die Werte der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach r und s haben wir in § 10 (Gleichung (18)) bereits berechnet. Indem wir die Werte von (18) und (23') in (15) einführen, erhalten wir:

$$(24) \quad b_{33} = 1{,}40 \cdot 10^6; \quad b_{34} = -2{,}13 \cdot 10^6; \quad b_{44} = 10{,}93 \cdot 10^6.$$

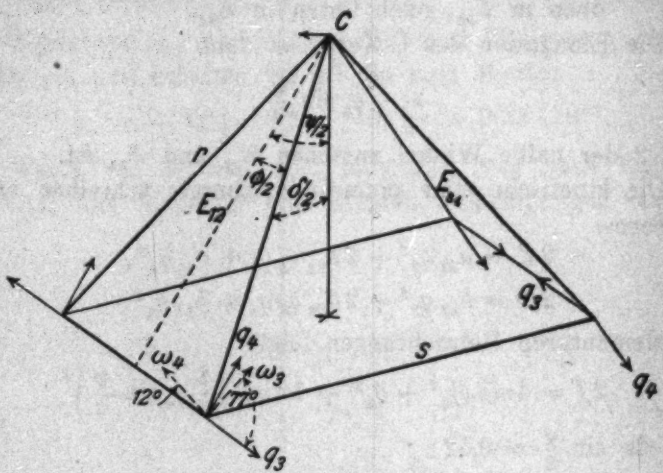


Fig. 5

Die Werte von a_{ik} und b_{ik} aus (22) und (24) setzen wir in (13) ein und erhalten für ω^2:

$$\omega_3^2 = -1{,}59 \cdot 10^{30}; \qquad \omega_4^2 = -0{,}141 \cdot 10^{30}$$

und die entsprechenden Wellenlängen:

$$\lambda_3 = 1{,}49\ \mu; \qquad \lambda_4 = 5{,}01\ \mu.$$

Hier sind wieder die ω-Werte imaginär, das Modell also auch bei den unsymmetrischen Schwingungen stabil.

Durch Einsetzen in (12) folgt:

$$\operatorname{tg} \vartheta_3 = \left(\frac{A_4}{A_3}\right)_{\omega_3} = 4{,}34; \qquad \vartheta_3 = 77^0,$$

$$\operatorname{tg} \vartheta_4 = \left(\frac{A_4}{A_3}\right)_{\omega_4} = -2{,}15; \qquad \vartheta_4 = 168^0.$$

Diese Richtung der Normalkoordinaten sind in Fig. 5 punktiert gezeigt.

§ 12. Vergleich mit den Beobachtungen; Berechnung der Intensitäten

Um die vier berechneten Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 1{,}31\ \mu; \quad \lambda_2 = 3{,}18\ \mu; \quad \lambda_3 = 1{,}49\ \mu; \quad \lambda_4 = 5{,}01\ \mu$$

den zwei beobachteten Werten:

$$\lambda_{1,2} = 3{,}31\ \mu; \qquad \lambda_{3,4} = 7{,}7\ \mu$$

zuzuordnen, wollen wir die Intensitätsverhältnisse zu Hilfe nehmen.

Wir betrachten den Fall der Absorption in einem kalten Gas, wo im wesentlichen nur der Quantenübergang vom nullten zum ersten Quantenzustand der Kernschwingungen in Betracht kommt.

Die Energien der vier Eigenschwingungen verhalten sich dann wie ihre Frequenzen ω und wegen:

$$\text{Energie} \sim \omega^2 A^2 \sim \omega \quad \text{ist} \quad A^2 \sim \frac{1}{\omega}.$$

Die absorbierte Intensität ist proportional dem Beschleunigungsquadrat also $\sim \omega^4 A^2 \sim \omega^3$.

Für die Absorption ist jedoch nicht die ganze Amplitude maßgebend, sondern nur die Komponente in der Richtung des resultierenden elektrischen Momentes. Wir müssen deshalb bei λ_1 und λ_2 noch den Faktor $\sin^2\vartheta$, bei λ_3 und λ_4 den Faktor $\sin^2\vartheta \sin^2\psi$ hinzunehmen. Wir stellen die so berechneten Intensitäten mit den beobachteten und berechneten Wellenlängen zusammen:

	Symmetrisch:		Antisymmetrisch:	
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
λ Berechn. . . .	1,31 μ	3,18 μ	1,49 μ	5,01 μ
λ Beob.	3,31 μ		7,7 μ	
Intens.	100	0,22	18	0,02

Wesentlich bei diesem Ergebnis ist, daß bei beiden Arten von Schwingungen eine der Frequenzen mit fast verschwindender Intensität auftritt, wodurch die Tatsache, daß nur je eine Wellenlänge beobachtet wird, ihre Erklärung finden dürfte. Diesem Ergebnis dürfen wir jedoch wegen der schlechten quantitativen Übereinstimmung der Wellenlängen nicht zu viel Vertrauen beilegen. Immerhin folgt daraus der allgemeine Schluß, daß eine relativ sehr schwache Bande nicht immer als

Kombination- oder Oberschwingung gedeutet werden darf. Denn die vier berechneten Wellenlängen entstehen alle aus Grundschwingungen; die großen Intensitätsunterschiede sind hauptsächlich durch die Unterschiede in den Schwingungsrichtungen bedingt. Man erkennt hieraus, daß bei mehratomigen Molekülen eine genaue Untersuchung dieser Schwingungsrichtungen notwendig ist für die Interpretation der Banden.

Daß die berechneten Frequenzen zu groß herauskommen, führen wir auf das Eindringen der H-Ionen in das Innere des C-Ions zurück.[1])

II. Teil

Methanmodelle mit positiver Punktladung und negativer Volumenladung

§ 13. Einleitung

Aus den Angaben von § 6 folgt, daß bei Methan die Ruhelage der H-Kerne sich innerhalb des C-Ions befindet.

Daß ganz allgemein bei Molekülen von dem Typ $X H_n$ dies Eindringen der H-Kerne vorkommen wird, ist sofort plausibel, wenn man das Abstoßungsglied des Potentialausdruckes rein elektrostatisch deutet. Denn sobald das herangezogene positive Ion aus einem Kern allein besteht, kann die Abstoßung nur von dem Kern des negativen Ions herrühren; eine Gleichgewichtslage ist deshalb nur dann möglich, wenn ein Teil der Elektronen des negativen Ions den herangezogenen Kern umgibt.

Im Sinne dieser Anschauung betrachten wir nun die Ionen nicht mehr als Punktladungen und Dipole; wir berücksichtigen vielmehr die räumliche Ausdehnung der negativen Ladung. Die Verteilung dieser Ladung und die Form des Volumens lassen sich natürlich nicht genau berechnen, sondern müßten letzten Endes empirisch bestimmt werden. Um ein mathematisch scharf definiertes Problem zu erhalten, werden wir zunächst eine gleichmäßige, kugelförmige Volumenladung postulieren. Es wird sich zeigen, daß dieser allereinfachste Ansatz, bei dem nunmehr ein einziger Parameter (Radius der Elektronenkugel) eingeht, gute Übereinstimmung mit der Erfahrung gibt.

1) Vgl. § 6 und F. Hund, a. a. O. S. 105.

§ 14. Das symmetrische Tetraeder

Das C-Ion bestehe aus einem $+ 6e$ geladenen Kern symmetrisch umgeben von einer $- 10e$ Volumenladung, gleichmäßig verteilt innerhalb einer Kugel vom Radius R.

Wir berechnen die Arbeit, welche geleistet werden muß, um die 4 H-Kerne an den Ecken eines Tetraeders symmetrisch um den C-Kern anzuordnen.

Es sei Φ_1 der Bruchteil dieser Arbeit, welcher zwischen den H-Kernen und der Volumenladung geleistet wird, Φ_2 der zwischen H-Kernen und C-Kern, Φ_3 der zwischen den H-Kernen gegeneinander.

Der Abstand von dem C-Kern zu den H-Kernen sei r, der Abstand zweier H-Kerne sei s.

Es ist also

$$\Phi_1 = 40\,e^2 \int_{\infty}^{R} \frac{dr}{r^2} + \frac{40\,e^2}{R^3} \int_{R}^{r} r\,dr$$

$$= \frac{-40\,e^2}{R} + \frac{20\,e^2}{R^3}(r^2 - R^2) = \frac{-60\,e^2}{R} + \frac{20\,e^2 r^2}{R^3}$$

$$\Phi_2 = \frac{24\,e^2}{r}; \qquad \Phi_3 = \frac{6\,e^2}{s} = \frac{6\,e^2}{\sqrt{3/8}\,r} = \frac{3{,}68\,e^2}{r}$$

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 = e^2\left[\frac{-60}{R} + \frac{20\,r^2}{R^3} + \frac{27{,}68}{r}\right]. \tag{25}$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung: $\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0$ folgt:

$$40\,r^3 = 27{,}68\,R^3; \qquad r = 0{,}886\,R.$$

Wenn wir versuchsweise den Wert aus den Bandenspektren[1]) $r = 1{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm einsetzen, folgt:

$$R = 1{,}29 \cdot 10^{-8}\text{ cm}; \qquad \Phi = -228 \cdot 10^{-12}\text{ erg/Molekül.}$$

§ 15. Die symmetrische Pyramide. Größe, Form, Energie

Hier denken wir uns die vier H-Kerne so herangezogen, daß sie den C-Kern aus der Mitte der Elektronenkugel verschieben und sich schließlich in einem Quadrat gegenüber dem C-Kern anordnen. Wir denken uns die Arbeit in zwei Teile gespalten, erst die Bindung der H-Kerne durch das starre C-Ion, dann die Verschiebung des C-Kerns (Polarisation). Es

1) Vgl. S. 178.

sei Φ_1 der Bruchteil dieser Arbeit zwischen den H-Kernen und der Volumenladung, Φ_2 zwischen den H-Kernen und dem C-Kern, Φ_3 zwischen den H-Kernen selbst und Φ_4 die bei der Verschiebung des C-Kerns zu leistende Arbeit.

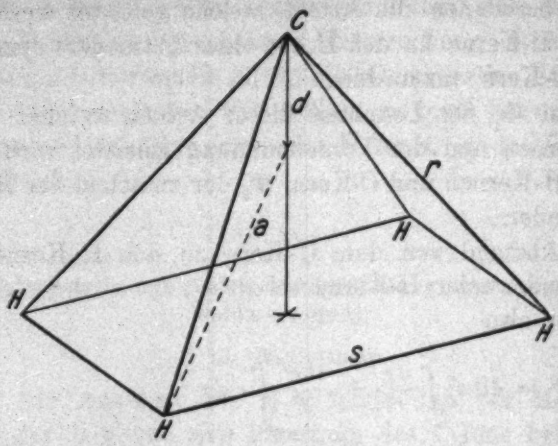


Fig. 6

Es sei r der Abstand H zu C, s der Abstand zweier benachbarter H, a der Abstand der H-Kerne von der Mitte der Elektronenkugel und d die Verschiebung des C-Kernes. (Vgl. Fig. 6.) Wir finden:

$$\Phi_1 = \frac{-60\,e^2}{R} + \frac{20\,e^2 a^2}{R^3}; \qquad \Phi_2 = \frac{24\,e^2}{a},$$

$$\Phi_3 = \frac{4\,e^2}{s} + \frac{2\,e^2}{\sqrt{2}\,s} = \frac{5{,}41\,e^2}{s},$$

$$\Phi_4 = \frac{60\,e^2}{R^3}\int_0^d \varrho\,d\varrho - 24\,e^2\int_a^r \frac{d\varrho}{\varrho} = \frac{30\,e^2 d^2}{R^3} + 24\,e^2\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a}\right).$$

Die gesamte potentielle Energie ist deshalb:

$$\Phi = e^2\left[\frac{-60}{R} + \frac{20\,a^2}{R^3} + \frac{24}{a} + \frac{5{,}41}{s} + \frac{30\,d^2}{R^3} + \frac{24}{r} - \frac{24}{a}\right].$$

Von den vier Variablen r, s, a und d sind nur drei unabhängig, denn es gilt:

$$a^2 = r^2 + d^2 - 2\,d\sqrt{r^2 - {}^1/_2\,s^2}.$$

Wir eliminieren a und schreiben:

$$(26)\quad \Phi = e^2\left[\frac{-60}{R} + \frac{50\,d^2}{R^3} + \frac{20\,r^2}{R^3} + \frac{24}{r} + \frac{5{,}41}{s} - \frac{40\,d\sqrt{r^2 - {}^1/_2\,s^2}}{R^2}\right].$$

Aus den drei Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{\partial \Phi}{\partial s} = \frac{\partial \Phi}{\partial d} = 0,$$

folgt:

(27) $$5 r^3 \left(1 - \frac{d}{\sqrt{r^2 - {}^1/_2 s^2}}\right) - 3 R^3 = 0,$$

(28) $$5{,}41\ R^3 - 20 s^3 \frac{d}{\sqrt{r^2 - {}^1/_2 s^2}} = 0,$$

(29) $$5 d - 2 \sqrt{r^2 - {}^1/_2 s^2} = 0.$$

Zu den vier Gleichungen (26) bis (29) nehmen wir noch Gl. (8):

(8) $$I_\zeta = 2 s^2 m_H$$

hinzu, um die fünf Unbekannten r, s, d, R und Φ zu bestimmen. Gemäß den zwei mit den Feinstrukturabständen verträglichen Werten von I_ζ[1]) beträgt s entweder $1{,}05 \cdot 10^{-8}$ oder $1{,}96 \cdot 10^{-8}$. Aus (27) bis (29) folgen für r die zwei Werte 1,19 und 2,23. Durch Vergleich mit den aus den Feinstrukturen berechneten Werten können wir sofort den höheren Wert von s und r ausschalten und erhalten aus (26) bis (29):

$s = 1{,}05 \cdot 10^{-8}$ cm; $r = 1{,}19 \cdot 10^{-8}$ cm; $d = 0{,}373 \cdot 10^{-8}$ cm
$R = 1{,}19 \cdot 10^{-8}$ cm; Φ[2]) $= -\ 282 \cdot 10^{-12}$ erg/Molekül.

Es ist hier also wieder die Pyramide etwas stabiler als das Tetraeder.[3])

Die Gleichgewichtsbedingung (29) gibt uns direkt die Verschiebung des C-Kerns aus der Mitte der Elektronenkugel als Funktion von r und s. Diese Verschiebung beträgt zwei Fünftel von der „Höhe" der Pyramide, also gerade genug, damit der resultierende Dipol des ganzen Moleküls gleich Null wird. Dieses Resultat ist unabhängig von den Werten von r und s oder irgendeines Parameters; es folgt vielmehr, wie man sich leicht überzeugt, direkt aus der Annahme von gleichmäßiger Verteilung der negativen Volumenladung[4]) (quasi elastische Bindung der Kerne).

1) Vgl. S. 184.
2) Vgl. S. 186.
3) Vgl. S. 186.
4) Dieselbe Annahme ergibt bei NH_3, H_2O und HF auch Dipol gleich Null. Der hier beobachtete Dipol wäre also, nach dieser Auffassung, ein Maß für die Abweichung der tatsächlichen Elektronenkonfiguration von einer gleichmäßigen Volumenverteilung.

§ 16. Die Eigenschwingungen

Die Symmetriebetrachtungen von § 9 sind ganz unabhängig von irgendeiner speziellen Form des Potentialausdruckes, und die resultierenden Schwingungsformen werden deshalb hier genau dieselben sein wie im I. Teil. Die a_{ik}, die nur von den Massen abhängen, sind auch dieselben. Die b_{ik} müssen natürlich aus dem neuen Potentialausdruck (26) berechnet werden, wobei neben r und s die neue unabhängige Variable d hinzukommt. Zur Beschreibung der Schwingungen wählen wir genau dieselben Koordinaten $q_1\, q_2\, q_3$ und q_4 wie im I. Teil.[1])

Wir schreiben zunächst die b_{ik} als Funktionen der zweiten Ableitungen des Potentials nach r, s und d:

$$(30)\quad \begin{cases} b_{ik} = \Phi_{q_i q_k} = \Phi_{rr}\, r_{q_i} r_{q_k} + \Phi_{ss}\, s_{q_i} s_{q_k} + \Phi_{dd}\, d_{q_i} d_{q_k} + \\ \quad + \Phi_{rs}(r_{q_i} s_{q_k} + r_{q_k} s_{q_i}) + \Phi_{rd}(r_{q_i} d_{q_k} + r_{q_k} d_{q_i}) + \\ \quad + \Phi_{sd}(s_{q_i} d_{q_k} + s_{q_k} d_{q_i}). \end{cases}$$

Bei den antisymmetrischen Schwingungen ($i = 3,4$; $k = 3,4$) ist $d_{q_3} = d_{q_4} = 0$, d. h. alle Glieder mit d fallen fort und (30) geht in (15) über. Wir können also sofort die Gleichungen (15) und (23) [aber *nicht* (23′)] auf diesen Fall anwenden.

Wir stellen, der Übersichtlichkeit halber, die Ableitungen der r, s und d nach den q zusammen:

$r_{q_1} = \sin \delta/2$	$s_{q_1} = \sqrt{2}$	$d_{q_1} = 0$
$r_{q_2} = -\frac{4}{3} \cos \delta/2$	$s_{q_2} = 0$	$d_{q_2} = -\frac{1}{3}$
$r_{q_3} = \pm \sin \varphi/2$	$s_{q_3} = \pm 1$	$d_{q_3} = 0$
$r_{q_4} = \mp \cos \varphi/2\,(1 + \frac{1}{3} \sin^2 \psi/2)$	$s_{q_4} = \mp \sin \psi/2$	$d_{q_4} = 0$

Indem wir die Werte $r = 1{,}19$, $s = 1{,}05$ einführen, folgt:

$$(31)\quad \begin{cases} r_{q_1} = 0{,}626 & s_{q_1} = 1{,}41 & d_{q_1} = 0 \\ r_{q_2} = -1{,}04 & s_{q_2} = 0 & d_{q_2} = -0{,}33 \\ r_{q_3} = \pm 0{,}441 & s_{q_3} = \pm 1 & d_{q_3} = 0 \\ r_{q_4} = \mp 0{,}970 & s_{q_4} = \mp 0{,}491 & d_{q_4} = 0 \end{cases}$$

1) Vgl. S. 190 u. 193.

Die Werte der zweiten Ableitungen des Potentials (26) sind:

$$(32)\quad \begin{cases} \Phi_{rr} = e^2\left[\frac{40}{R^3} + \frac{48}{r^3} + \frac{40\,r^3\,d}{R^3(r^3 - \frac{1}{2}s^3)} - \frac{40\,d}{R^3\sqrt{r^3 - \frac{1}{2}s^3}}\right] \\ \qquad\qquad = 13{,}2 \cdot 10^6 \\ \Phi_{ss} = e^2\left[\frac{10{,}8}{s^3} + \frac{10\,s^2\,d}{R^3(r^3 - \frac{1}{2}s^3)} + \frac{20\,d}{R^3\sqrt{r^3 - \frac{1}{2}s^3}}\right] \\ \qquad\qquad = 3{,}89 \cdot 10^6 \\ \Phi_{dd} = e^2\left[\frac{100}{R^3}\right] \qquad = 13{,}5 \cdot 10^6 \\ \Phi_{rs} = e^2\left[\frac{-\,20\,r\,s\,d}{R^3(r^3 - \frac{1}{2}s^3)}\right] \qquad = -\,1{,}55 \cdot 10^6 \\ \Phi_{rd} = e^2\left[\frac{40\,r}{R^3\sqrt{r^3 - \frac{1}{2}s^3}}\right] \qquad = -\,6{,}90 \cdot 10^6 \\ \Phi_{sd} = e^2\left[\frac{20\,s}{R^3\sqrt{r^3 - \frac{1}{2}s^3}}\right] \qquad = 3{,}04 \cdot 10^6 \end{cases}$$

Wir setzen die Werte aus (31) und (32) in (30) bzw. (15) ein und erhalten:

$$b_{11} = 10{,}2 \cdot 10^6; \quad b_{12} = -\,6{,}32 \cdot 10^6; \quad b_{22} = 11{,}0 \cdot 10^6$$
$$b_{33} = 5{,}08 \cdot 10^6; \quad b_{34} = -\,5{,}70 \cdot 10^6; \quad b_{44} = 11{,}8 \cdot 10^6$$

Aus diesen Werten der b_{ik} und den Werten der a_{ik} aus (14) und (22) folgt:

$$\omega_1^2 = -\,2{,}25 \cdot 10^{30}; \qquad \omega_2^2 = -\,0{,}55 \cdot 10^{30};$$
$$\omega_3^2 = -\,2{,}41 \cdot 10^{30}; \qquad \omega_4^2 = -\,0{,}28 \cdot 10^{30}.$$

Die ω sind hier wieder sämtlich imaginär. Nach dem Ansatz (11) sind also die Schwingungen reell und die Stabilität der Pyramide ist erwiesen.

Die entsprechenden Wellenlängen sind:

$$\lambda_1 = 1{,}26\ \mu; \quad \lambda_2 = 2{,}54\ \mu; \quad \lambda_3 = 1{,}29\ \mu; \quad \lambda_4 = 3{,}56\ \mu.$$

Die Richtungen der Normalkoordinaten sind:

$$\operatorname{tg}\vartheta_1 = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{\omega_1} = 0{,}72; \quad \vartheta_1 = 36^\circ,$$
$$\operatorname{tg}\vartheta_2 = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{\omega_2} = -\,1{,}03; \quad \vartheta_2 = 134^\circ,$$
$$\operatorname{tg}\vartheta_3 = \left(\frac{A_4}{A_3}\right)_{\omega_3} = 1{,}58; \quad \vartheta_3 = 58^\circ,$$
$$\operatorname{tg}\vartheta_4 = \left(\frac{A_4}{A_3}\right)_{\omega_4} = -\,0{,}58; \quad \vartheta_4 = 150^\circ.$$

Wir berechnen hieraus die Intensitäten[1]) und stellen sie mit den übrigen Daten zusammen:

	Symmetrisch:		Antisymmetrisch:	
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
λ Berechn.	1,26	2,54	1,29	3,56
λ Beob.	3,31		7,7	
Intens.	100	18	41	0,8

Daß die berechneten Wellenlängen zu klein herauskommen, liegt sicherlich zum Teil daran, daß wir die Elektronenkugel als starr angenommen haben. Ohne diese Zwangsbedingung werden, nach bekannten Sätzen der Dynamik, die Eigenfrequenzen kleiner ausfallen. Die Mitbewegung der negativen Ladung läßt sich jedoch ohne eine genauere Kenntnis ihrer Verteilung nicht berechnen. Wir begnügen uns mit dem Hinweis darauf, daß eine Änderung der Frequenzen jedenfalls mit einer Änderung der Intensitätsverhältnisse verbunden sein wird, so daß wir den oben angeführten Werten nicht zuviel Vertrauen schenken dürfen.

Schlußbemerkung und Zusammenfassung

In Anbetracht der allgemein beobachteten Tetraedersymmetrie der Kohlenstoffvalenz dürfte es sehr gewagt scheinen, dem Pyramidenmodell des Methan eine allzugroße Realität beizumessen. Doch spricht, wie wir verschiedentlich hervorgehoben haben, bereits das Vorhandensein zweier verschiedener Linienabstände in den ultraroten Banden gegen das Tetraedermodell, während die Pyramidenform diesen Charakter des Spektrums zwanglos erklärt und auch mit anderen Beobachtungstatsachen nicht in Widerspruch steht. Die stereochemischen Tatsachen zeigen allerdings, daß in sehr vielen chemischen Verbindungen das Kohlenstoffion sicherlich in der Mitte eines von vier anderen Ionen gebildeten Tetraeders liegen muß. Doch sind auch verschiedene Ausnahmen von dieser Anordnung beobachtet worden, und zwar ist im Falle des $C(CH_2OH)_4$ durch Röntgenaufnahmen festgestellt worden[2]), daß es sich hier gerade

1) Vgl. § 12.

2) H. Mark u. K. Weissenberg, Ztschr. f. Phys. 17. S. 301. 1923 und M. Huggins u. S. Hendricks, Journ. Am. Chem. Soc. 48. S. 164. 1926.

um die Pyramidenform handelt. Es ist keine Tatsache bekannt, die der Annahme direkt widerspräche, daß Methan zu diesen Ausnahmefällen gehört. Daß bei Ersatz der H-Kerne durch kompliziertere Substituenten das Pyramidenmodell leicht in die Tetraederform umklappen kann, ist wegen des geringen Unterschiedes in der energetischen Stabilität der beiden Modelle (vgl. § 8) durchaus plausibel.

Betrachten wir zum Schlusse die Reihe der „Pseudoatome": FH, OH_2, NH_3, CH_4. Hier spricht alles dafür, daß bei den ersten drei Substanzen der Kern des negativen Ions durch die herangezogenen H-Kerne aus der Mitte der umgebenden Elektronenschalen verschoben wird[1]), so daß bei OH_2 die Gleichgewichtskonfiguration ein Dreieck, bei NH_3 eine Pyramide mit dreieckiger Basis wird. Nach der Annahme, daß die Entstehungsart des Methan analog verläuft, ergibt sich die Pyramidenform desselben als Fortsetzung dieser Reihe.

Im einzelnen wird angenommen, daß der C-Kern an der Spitze, die vier H-Kerne an den Ecken der quadratischen Basis liegen. Dieses Modell wird so eingerichtet, daß es mit den beobachteten Linienabständen der Banden übereinstimmt. Die weiteren Eigenschaften werden dann nach zwei Methoden berechnet. In einem ersten Teil wird das Molekül als ein Gebilde von Punktladungen und Dipolen betrachtet. Bei Benutzung von zwei empirischen Konstanten (Linienabstände der zwei starken Banden bei 3,3 μ und 7,7 μ) werden Größe und Gestalt, Polarisierbarkeit des C-Ions und potentielle Energie in guter Übereinstimmung mit anderweitigen Beobachtungen berechnet. Für die Kernschwingungsfrequenzen ergibt sich die richtige Größenordnung.

In einem zweiten Teile wird eine durch die Natur des Moleküls nahegelegte Methode angewandt, wonach sämtliche Elektronen als eine negative gleichmäßige Volumenladung schematisiert werden. Es geht nur ein einziger Parameter in die Rechnungen ein, weshalb auch *eine* Beobachtung (Linienabstand einer Bande) genügt, um die übrigen Daten zu berechnen. Es zeigt sich, daß der permanente Dipol des Moleküls stets Null sein muß, unabhängig von Größe und Gestalt und

1) F. Hund, a. a. O.

Wert des Parameters. Die übrigen Ergebnisse sind im wesentlichen dieselben wie im ersten Teil; für die Frequenzen ergeben sich etwas andere Werte.

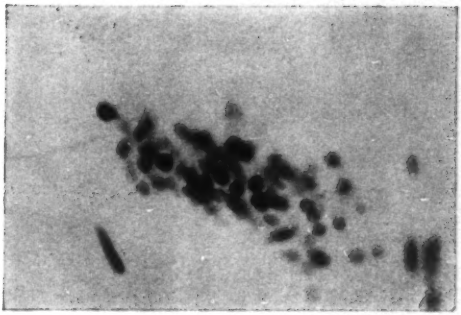
Zum Vergleich mit der Pyramide wird für das Tetraedermodell Größe, Gestalt und Energie berechnet. Das Pyramidenmodell ist nach beiden Ansätzen (Teil I und II) die stabilere Form.

Meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Sommerfeld, sowie Hrn. Prof. Herzfeld bin ich für vielfachen Rat und gütige Hilfe zu tiefem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich an dieser Stelle der Universität Harvard meinen Dank aussprechen für die Bewilligung der Sheldon Fellowship, welche meinen Aufenthalt in München ermöglichte.

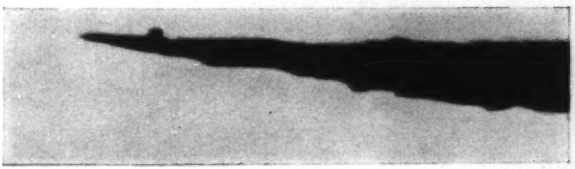
München, Institut für theoretische Physik, Juni 1926.

(Eingegangen 20. Juli 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Brennfleckaufnahme (nat. Größe)
Fig. 4



Wo-Spitze 0,3 mm Durchmesser, 500fache Vergrößerung
Fig. 5

L. Wiedemann

geb. 2. 10. 1826.

1926 № 19

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Beitrag zur Kenntnis der Verzögerungszeit bei der Funkenentladung;*

von K. Zuber

Einleitung

§ 1. Wie in einer früheren Arbeit[1]) nachgewiesen wurde, ist die Größe der Verzögerungszeit (V. Z.) bei der Funkenentladung dem Zufall unterworfen. Erst die mittlere V. Z. liefert eine für die speziellen Entladebedingungen charakteristische Größe: Ihr reziproker Wert α, multipliziert mit dt, ist nämlich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in dem kleinen Zeitintervall dt der Funke überschlägt. Zweck dieser Mitteilung ist, zu zeigen, in welcher Weise α von den Versuchsbedingungen abhängt.

§ 2. Die Überlegungen, die leitend für die Auswahl der Experimente waren, seien hier kurz skizziert:

In der Funkenstrecke werden durch Einwirkung eines äußern radioaktiven Präparats primäre Elektrizitätsträger erzeugt. Dieser Vorgang soll mit Holm[2]) Initialionisation genannt werden. Liegt an den Elektroden eine genügend große Spannungsdifferenz, so wird der Sättigungsstrom fließen. Mit wachsender Spannung tritt wegen der beginnenden Stoßionisation ein Vermehrungsprozeß der Initialionen ein, der bei einer bestimmten Spannung, dem Funkenpotential, zu einer Instabilität des Stromdurchgangs führt.

Wir setzen einerseits α proportional der Zahl der Initialionen J in einem noch näher zu definierenden Raume, andererseits proportional der Wahrscheinlichkeit, daß aus einem Initialion die obengenannte Instabilität eintritt. Es scheint schwer zu sein, hierfür die notwendigen Bedingungen exakt angeben zu können, da wir über die Einzelvorgänge bei der

1) K. Zuber, Ann. d. Phys. 76. S. 231. 1925.
2) R. Holm, Physik. Ztschr. 25. S. 497. 1924.

Ausbildung des Funkens noch zu wenig unterrichtet sind. Doch seien hier folgende, ganz rohe Überlegungen mitgeteilt:

Die Wahrscheinlichkeit $w_1 d\lambda$ dafür, daß von einem Ion eine freie Weglänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ zurückgelegt wird, ist gegeben durch

$$w_1 \cdot d\lambda = \frac{1}{\Lambda} f_1\left(\frac{\lambda}{\Lambda}\right) d\lambda,$$

wo Λ die mittlere freie Weglänge bedeutet. Damit beim Stoß Ionisation erfolgt, wird das Ion eine minimale freie Weglänge λ_P in Richtung des Feldes zurücklegen müssen, wobei

$$\lambda_P = P \cdot \frac{L}{V}.$$

Hier bedeutet: V die Spannungsdifferenz an den Elektroden der Plattenfunkenstrecke, L den Elektrodenabstand, P das Ionisationspotential. Da ferner $\Lambda = \frac{k'}{p}$ ist, wo p der Gasdruck und k' eine Konstante ist, erhält man für

$$\frac{\lambda_P}{\Lambda} = k \cdot \frac{pL}{V} \quad \text{wo} \quad k = \frac{P}{k'}.$$

Das Integral $\int_{\lambda_P}^{\infty} w_1 d\lambda$ gibt uns dann die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Ion eine freie Weglänge größer oder gleich λ_P zurücklegt und somit die für die Ionisation nötige Energie längs einer freien Weglänge in Richtung des Feldes erhalten kann. Wir machen nun, ähnlich wie in der Townsendschen Theorie der Stoßionisation[1]) die Annahme: Bei jedem Stoß verliert das Ion seine ganze Energie: war sie größer oder gleich P Volt, so tritt stets Ionisation des gestoßenen Gasmoleküls ein.

Um der Tatsache gerecht zu werden, daß das Funkenpotential eine sehr scharf definierte Größe ist, verlangen wir, daß stets gelten soll

$$\lambda_P \leqq \lambda_{max},$$

damit der Funken einsetzen kann. Dabei gelte das Gleichheitszeichen beim Funkenpotential V_0, also

$$\lambda_{max} = P \cdot \frac{L}{V_0}.$$

1) Vgl. z. B. J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 16. S. 12. 1914.

Dadurch ist λ_{max} numerisch festgelegt. Diese Größe besitzt rein phänomenologischen Charakter.

Wir setzen nun

$$\alpha \sim f_2,$$

wobei

$$f_2 = \int_{\lambda_P}^{\lambda_{max}} w_\lambda \, d\lambda.$$

Wir integrieren nicht bis ∞, d. h. über alle ionisierenden freien Weglängen, sondern nur bis λ_{max}. Dadurch wird erreicht, daß α nur für Spannungen $> V_0$ einen von Null verschiedenen positiven Wert annimmt.

Ist $\Delta\lambda = \lambda_{max} - \lambda_P$ klein, so erhält man

$$f_2 = f_1\left(\frac{\lambda_{max}}{\Lambda}\right) \cdot \left|\frac{\Delta\lambda}{\Lambda}\right|.$$

Da λ_P dem Werte V, λ_{max} dem Werte V_0 entspricht und $V = V_0 + \Delta V$ ist, erhält man für

$$\left|\frac{\Delta\lambda}{\Lambda}\right| = k \cdot \frac{p \cdot L}{V_0^2} \cdot \Delta V,$$

somit

$$\alpha \sim J \cdot k \cdot f_1\left(k \frac{p L}{V_0}\right) \cdot \xi, \tag{1}$$

wo ξ abkürzungsweise für $\frac{p \cdot L}{V_0^2} \cdot \Delta V$ steht.

Es ist noch einiges über die Größe J zu sagen. Als Funkenstrecke wählen wir eine Plattenfunkenstrecke. Die Entladung wird dann oberhalb des Minimumpotentials im homogenen Teil des Feldes sich ausbilden. Der Querschnitt des homogenen Teiles sei q: wir nennen ihn kurz Funkenquerschnitt. Da wir nach Versuchen von E. Meyer[1]) wissen, daß das Funkenpotential von q in weitgehendem Maße unabhängig ist, setzen wir

$$\alpha \sim q.$$

Ferner soll J der Stärke R der auffallenden radioaktiven Strahlung und der Zahl der Gasmoleküle, die in einem Zylinder von der Grundfläche 1 mm² und der Höhe L enthalten sind, proportional sein. Also

$$J \sim R \cdot p \cdot L \cdot q.$$

---

1) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919, vgl. § 35.

Mit andern Worten, wir setzen J proportional dem Sättigungsstrome, der durch Volumenionisation der Funkenstrecke erzeugt wird. Als Schlußausdruck erhalten wir somit

$$\alpha = C \cdot R \cdot q \cdot p \cdot L \cdot f_1\left(k \cdot \frac{pL}{V_0}\right) \cdot \xi. \tag{2}$$

Dabei ist C eine Konstante.

In unserer Formel hängt α nur von pL ab, falls R und q konstant gehalten werden. Mit andern Worten: Das Paschensche Gesetz würde auch für die V.Z. gelten. Es sollte ferner möglich sein, durch Messung der V.Z. die Verteilung der freien Weglängen der stoßenden Elektrizitätsträger zu ermitteln, die ja durch die Funktion f_1 gegeben ist.

Versuchstechnisches

§ 3. Die meisten der in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche wurden mit der früher beschriebenen, die V.Z. automatisch registrierenden Apparatur[1]) ausgeführt. Sie ist dadurch charakterisiert, daß während der Verzögerungsperiode die Überspannung konstant gehalten wird. Im folgenden wird sie kurz mit Anordnung A bezeichnet werden.

Die Funkenstrecke war stets über einen Kommutator an die Spannungsbatterie angeschlossen. Dadurch ist es ein leichtes, störende Polarisationseffekte[2]) festzustellen. Als Blockkondensator wurde entweder eine Glimmerkapazität von 0,01 MF oder ein Drehkondensator benutzt. Es ist dabei zu beachten, daß der Blockkondensator nicht zu klein gewählt wird. Erhöht man nämlich nach Ablauf der Ruhezeit das Potential um dV Volt, so wird die Elektrodenspannung nur um

$$dV^* = dV \cdot \frac{1}{1 + \frac{c}{C}}$$

größer. Dabei bedeutet c die Kapazität der Funkenstrecke, C diejenige des Blockkondensators. Die Potentialerhöhung verteilt sich ja auf die beiden hintereinander geschalteten Kapazitäten c und C. dV^* kann leicht elektrometrisch gemessen werden. Auch weil während der V.Z. ein Strom fließt,

1) K. Zuber, a. a. O.
2) K. Zuber, a. a. O.

der den Blockkondensator auflädt, ist es nicht ratsam, diesen zu klein zu wählen.

§ 4. Der kleinere Teil der Messungen wurde mit einer etwas modifizierten Apparatur[1]) ausgeführt, die mit Anordnung *B* bezeichnet sei. Auch sie registriert automatisch die V.Z. Für sie ist charakteristisch, daß während der Verzögerungsperiode die Überspannung ΔV in genau bekannter Weise variiert.

Wie aus v. Laues Mitteilung[2]) hervorgeht, gilt ganz allgemein

$$\alpha(t) = -\frac{d}{dt} \ln n_t^{\infty}. \tag{3}$$

Die Bedeutung von n_t^{∞} ergibt sich aus $n_t^{\infty} = \int_t^{\infty} n_t \, dt$, wo $n_t \, dt$ die Zahl der V.Z., ausgedrückt in Proz. der Gesamtzahl, ist, die in das Intervall $t \longrightarrow t + dt$ fallen.

Man hat also nur die Differentiation der Kurve $\ln n_t^{\infty}$ graphisch oder rechnerisch auszuführen, um das zu jedem Zeitpunkt gehörige α zu finden. Da $\Delta V(t)$ gegeben ist, findet man leicht α als Funktion ΔV. Gleichung 3 kann noch etwas umgeformt werden:

$$\alpha(t) = -\frac{1}{n_t^{\infty}} \cdot \frac{d n_t^{\infty}}{dt} = \frac{n_t}{n_t^{\infty}} = \frac{N_t}{N_t^{\infty}}$$

da ja

$$n_t = \frac{N_t}{N}$$

$$n_t^{\infty} = \frac{N_t^{\infty}}{N}, \qquad N = \sum N_t.$$

Dabei ist N_t dadurch gegeben, daß $\mathfrak{N}_t = N_t \cdot \Delta t$ die Zahl der beobachteten V.Z. ist, die in das Intervall $t - \frac{\Delta t}{2} \rightarrow t + \frac{\Delta t}{2}$ fallen.

Die Anordnung *B* eignet sich namentlich zur Bestimmung des funktionellen Zusammenhanges zwischen α und ΔV. Doch ist die Genauigkeit von α für verschiedene t-Werte stark verschieden. Man erhält als relativen Fehler von α

1) Kurz beschrieben auf der Physikertagung in Karlsruhe, Jan. 1926.
2) v. Laue, Ann. d. Phys. 76. S. 261. 1925.

$$\frac{\delta a}{a} = \sqrt{\left(\frac{\delta N_t}{N_t}\right)^2 + \left(\frac{\delta N_t^\infty}{N_t^\infty}\right)^2}.$$

Für δN_t bzw. δN_t^∞ haben wir die wahrscheinlichen Fehler der Größen N_t bzw. N_t^∞ einzusetzen. Hierfür gilt bekanntlich

$$\delta N_t = 0{,}674 \sqrt{n_t (1 - n_t) N} \quad \delta N_t^\infty = 0{,}674 \sqrt{n_t^\infty (1 - n_t^\infty) N}.$$

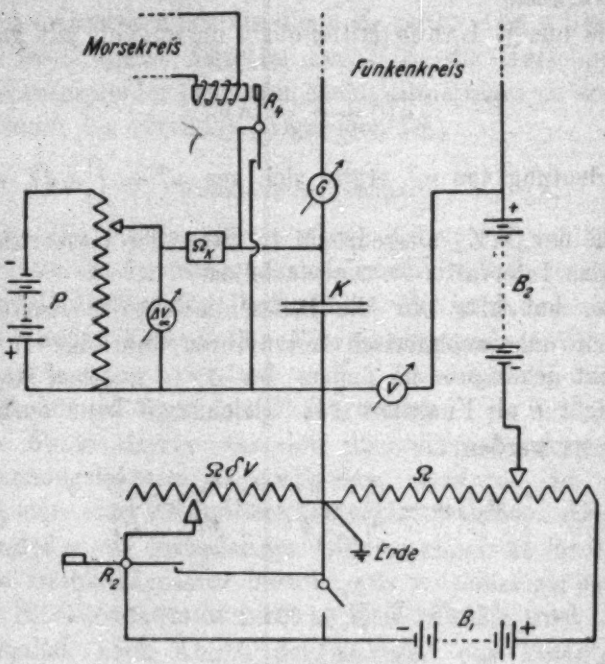


Fig. 1

Man erhält dann nach einigen Umformungen

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{0{,}674}{\sqrt{N}} \cdot \sqrt{\frac{1 - n_t}{n_t} + \frac{1 - n_t^\infty}{n_t^\infty}}.$$

In den betreffenden Versuchen variierte ΔV nach

$$\Delta V = \Delta V_\infty (1 - e^{-\gamma t}). \tag{4}$$

Experimentell wurde dies folgendermaßen ausgeführt: Zwischen Galvanometer und dem festen Punkt am Potentiometer Ω war eine Glimmerkapazität K von 1 MF in den Funkenkreis eingeschaltet (Fig. 1). Die Potentiometeranordnung P mit dem

Voltmeter ΔV_∞ ist mit der Kapazität K über einen Graphitwiderstand Ω_K verbunden.

Parallel zur Kapazität liegt das Relais R_4, dessen Spulen vom Morsestrom durchflossen werden, das also mit Relais R_2 und R_3 der Anordnung A (Fig. 9 a. a. O.) in Serie ist. R_4 ist so geschaltet, daß, während der Morsestrom fließt, also während der Verzögerungsperiode, die Kapazität K sich über Ω_K langsam auflädt. Sobald der Funke einsetzt, wird die Kapazität entladen und bleibt kurz geschlossen, bis das Zeitrelais wieder den Morsestrom einschaltet. Als Blockkondensator diente hier stets die Glimmerkapazität von 0,01 MF. Alle übrigen Teile entsprachen der Anordnung A.

Die Konstante γ in Formel 4 wurde mit einem Einfadenelektrometer nach Elster und Geitel zu 11,2 sec bestimmt.

Der Nullpunktsfehler der Zeitmessung (vgl. § 7 a. a. O.) kann in der Anordnung B folgendermaßen bestimmt werden: Man schaltet die Kapazität K aus und registriert die V.Z. bei ganz nahem Präparat.

Die mit dieser Anordnung B erhaltenen Verteilungskurven der V.Z. besitzen alle die Form der Figg. 2a, 2b, 2c, je nachdem n_t, n_t^∞, oder $\ln n_t^\infty$ [1]) als Ordinate aufgetragen wird. Das ausgesprochene Maximum in der Kurve n_t wurde schon früher einmal erhalten (Figg. 3 und 5, a. a. O.) und der Grund dafür inkonstanten Entladebedingungen zugeschrieben, die damals namentlich durch Polarisationseffekte an der Funkenstrecke bewirkt worden waren. Mauz und Seeliger [2]) beschreiben auch Kurven mit einem ausgeprägten Maximum bei endlichen t-Werten. Wieweit bei diesen Versuchen auf Konstanz der Entladebedingungen geachtet wurde, ist aus der Arbeit nicht zu ersehen. Da aber als Ordinate die relative Häufigkeit der V.Z. aufgetragen ist, müßten jedenfalls die Kurven alle gleiche Fläche haben, was nicht der Fall ist.

Tab. 1 gibt die zu Fig. 2 gehörenden Werte wieder.

---

1) Statt $\ln n_t^\infty$ ist in der Fig. 2c n_t^∞ in logarithmischer Skala aufgetragen.

2) E. Mauz u. R. Seeliger, Physik. Ztschr. 26. S. 47. 1925.

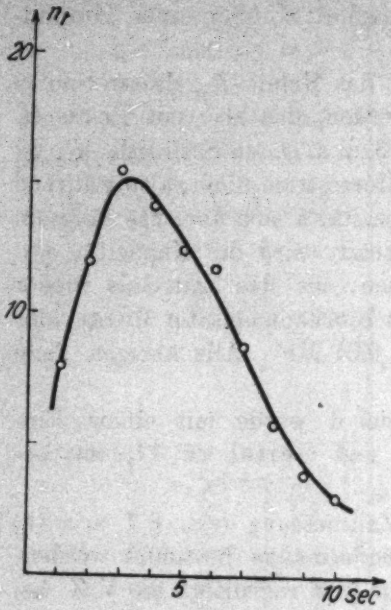


Fig. 2a

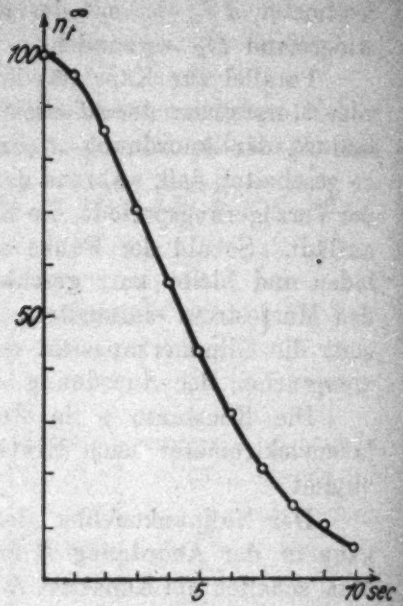


Fig. 2b

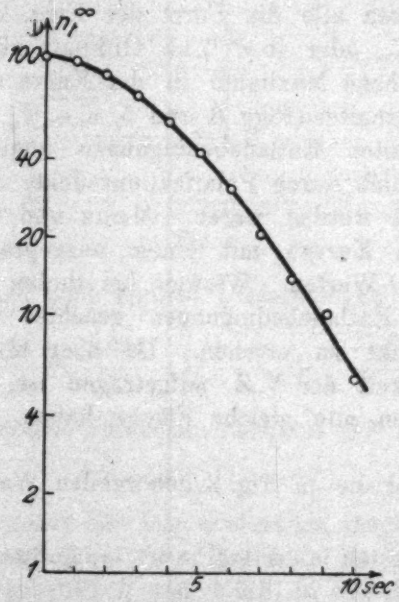


Fig. 2c

Tabelle 1

Versuch Nr. 131—132 6. und 10. November 1925
$p = 9{,}40$ mm $V = 726$ Volt $\Delta V_\infty = 34$ Volt $L = 5{,}03$ mm
Funkenstrecke II
$N = 1145$

t	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ΔV	3,1	5,7	8,1	10,3	12,3	14,1	15,8	17,4	18,8	20		
n_t %	8,08	11,9	15,5	14,2	12,5	11,8	8,8	5,8	3,93	3,05	1,49	1,13
n_t^∞ %	95,7	85,1	70,5	56,1	42,8	30,8	20,7	13,8	9,9	5,7	3,2	1,9
α	0,084	0,141	0,22	0,254	0,291	0,384	0,426	0,417	0,395	0,53	0,47	0,60
$\frac{\delta\alpha}{\alpha}$ %	6,8	5,4	4,8	5,2	5,8	6,2	7,6	9,6	11,6	14,0	19,6	23,6

Die Luft war einige Tage vor dem Versuch in die Apparatur eingelassen worden. Aus diesem Grunde können die Ergebnisse nur qualitativ mit den später angeführten verglichen werden (vgl. § 8).

Wie aus Tab. 1 deutlich ersichtlich, ist Anordnung B für mittlere ΔV-Werte (etwa 8 Volt in unserm Fall) am genauesten. Weitere Resultate mit Anordnung B werden in § 10 mitgeteilt werden.

§ 5. Es kamen folgende Funkenstrecken zur Anwendung:

F. Str. I: Die in § 12 der früheren Arbeit beschriebene Funkenstrecke ohne Ring. Durchmesser der Elektroden 21 mm.

F. Str. II: Die in Fig. 3a gezeichnete Funkenstrecke. Die Ringe waren aus Bernstein, ausnahmsweise aus Ebonit. Die Daten sind

$$d_1 = 10{,}5 \text{ mm}$$
$$d_2 = 22 \text{ mm}$$
$$d_3 = 27 \text{ mm}$$
$$B = 0{,}7 \text{ mm}$$

F. Str. III: Fig. 3b. Ihre Daten sind

$$d_2 = d_3 = 27 \text{ mm}$$
$$d_1 = 10{,}5 \text{ mm}$$
$$B = 0{,}7 \text{ mm}$$

Als Elektroden diente stets Messing. Ihre Flächen sind wiederum auf der Drehbank sorgfältig abgedreht worden.

Der Grund, warum die Ringe eingeführt wurden, ist der folgende: Wenn wirklich die Beziehung $\alpha \sim q$ gilt, so dienen

die Ringe dazu den Wert q zu definieren. Würde man ohne Ringe messen, so würde q von ΔV abhängen. In den Randteilen der ringlosen Funkenstrecke wird wegen der dort vorhandenen Inhomogenität des Feldes der Funke bei kleinen ΔV-Werten nicht einsetzen können. Wird aber ΔV genügend groß, so werden auch diese Gebiete für die Ausbildung der Entladung in Betracht kommen. Um diese Komplikation des funktionellen Zusammenhangs zu vermeiden, wurden die Ringe angewandt. Dabei haben sich Bernsteinringe besser bewährt, als solche aus Ebonit.

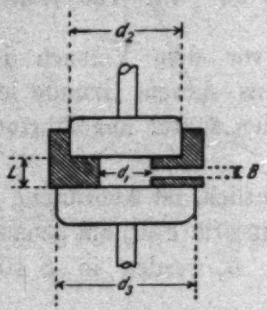


Fig. 3a

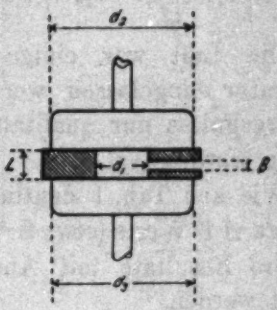


Fig. 3b

§ 6. Die Glasapparatur war im wesentlichen dieselbe wie in der früheren Arbeit. Doch war ihr Volumen bedeutend kleiner. Die bei der Druckmessung mit dem Mac Leod auftretende Kompression konnte nicht nach dem Verfahren von E. Meyer[1]) unschädlich gemacht werden, da das Manometer die dazu nötige zweite Steigröhre nicht besaß. Sie wurde daher folgendermaßen bestimmt: Einmal wurde das Funkenpotential gemessen, wenn das Quecksilber bei Punkt X stand (vgl. Fig. 1 bei E. Meyer), dann, wenn es um h gehoben wurde. Aus der so erhaltenen Differenz der Funkenpotentiale, zusammen mit der bekannten Funkenpotentialkurve und dem gemessenen Elektrodenabstand ist es ein leichtes, die Kompression in der Apparatur zu bestimmen. Im folgenden wird stets der so korrigierte Druck angegeben werden.

§ 7. Die Initialionen in der Funkenstrecke wurden durch ein Mesothorpräparat erzeugt, dessen Stärke im Januar 1925

1) E. Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 302. 1919.

8,8 mg Ra Äquivalent war. Bei Messungen mit großen Zeitabständen wurde auf gleiches Datum umgerechnet, falls der Fehler mehr als 4 Proz. ausmachen würde. Zerfallskonstante $\lambda = 0{,}103\,a^{-1}$.[1])

§ 8. Für die definitiven Versuche ist immer ein guter Trockenheitsgrad der Luft angestrebt worden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei feuchter Luft die Reproduzierbarkeit der mittleren V. Z. schlechter ist als bei trockener, namentlich bei Funkenstrecken mit kleiner Ringöffnung d_1 (vgl. § 5). Als Trocknungsmittel diente eine P_2O_5-Röhre, der ein U-Rohr vorgeschaltet war. Das U-Rohr tauchte in flüssige Luft. Die Luft selbst wurde langsam durch eine Kapillare eingelassen. P_2O_5-Röhre und U-Rohr konnten durch Hähne von der übrigen Apparatur abgeschlossen werden. Während der Messung war der zur P_2O_5-Röhre führende Hahn geschlossen.

Bei vergleichenden quantitativen Versuchen ist ferner zu beachten, daß die Luft immer ungefähr gleichlang in der Apparatur gestanden ist, damit die von den Wänden abgegebene Feuchtigkeit immer gleich groß ist. Daher wurde nach jedem Einfüllen etwa eine Stunde mit abgeschlossener P_2O_5-Röhre gewartet. Längeres Warten gibt bereits merkliche Änderungen in α, ohne wesentliche Funkenpotentialänderungen.[2])

Es sei noch auf folgende Tatsache hingewiesen: Rechnet man die Größe $T = p\,L/V_0^2$ aus für Werte $p\,L$ des Intervalles 20—50, so sieht man (vgl. Tab. 2), daß sich T nur sehr wenig mit $p\,L$ ändert.

Tabelle 2

$p\,L$	19,7	24,6	29,6	34,5	49,3
$\frac{p\,L}{V_0^2} \cdot 10^5$	9,05	9,12	9,15	9,07	9,05

(V_0 aus der Arbeit von E. Meyer[3]) entnommen, p in mm Hg, L in mm.)

Da T bei festem $p\,L$ stark durch V_0 beeinflußt ist (quadratisch in V_0) und da der Feuchtigkeitsgehalt den Wert von V_0

1) H. Landolt u. R. Börnstein, Aufl. 1923, Bd. I.

2) Ähnliche Beobachtungen teilt W. Braunbeck in einer Arbeit mit, die nach Beendigung dieser Untersuchungen erschienen ist. W. Braunbeck, Ztschr. f. Physik 36. S. 582. 1926.

3) a. a. O.

wesentlich verändert, kann T als Trockenheitsgrad des Gases aufgefaßt werden. Man braucht somit nicht die ganze Funkenpotentialkurve aufzunehmen, um bei zwei verschiedenen pL-Werten etwas über die Feuchtigkeit aussagen zu können.

Bei jedem Versuch wurde nach ungefähr 20 V.Z. das Funkenpotential neu kontrolliert. Dies Vorgehen dient einerseits als Kontrolle der Konstanz der Entladebedingungen, andererseits wird die ΔV-Einstellung wegen der Wiederholung etwas genauer.

Versuchsresultate

§ 9. *Abhängigkeit von R.* Daß α mit größer werdendem R wächst, konnte schon früher gezeigt[1]) werden. Doch wurde die zu erwartende Proportionalität zwischen α und R nicht gefunden. Damals wurde R durch Verändern des Abstandes a zwischen Präparat und Funkenstrecke variiert. In den neuen Versuchen blieb a fest und die Stärke des Präparates wurde in genau bekanntem Maße verändert. Zur Verwendung gelangten sechs gleichstarke Radiumpräparate zu je 6,6 mg Ra.[2]) Über die Resultate unterrichtet Tab. 3 und Fig. 4.[3])

Tabelle 3

Versuch Nr. 92 27. II. 1925 Anordnung *A*
Funkenstrecke I
$p = 8{,}8$ mm $L = 4{,}95$ mm $V_0 = 479$ Volt
Luft nicht besonders vorgetrocknet

	Präparatzahl:	1	2	3	4	5	6
α	$a = 160$ cm $\Delta V = 10$ Volt	0,77	1,48	2,71	3,14	3,15	4,15
	$a = 80$ cm $\Delta V = 2$ Volt	0,37	0,65	1,2	1,46	1,8	2,55

Die Abweichungen von der Proportionalität sind, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, nicht systematisch und überschreiten auch nicht die für diesen Versuch zu erwartende Meßgenauigkeit, welche bedingt ist einerseits durch die relativ kleine Zahl von 100 V.Z. pro Einzelwert von α, andererseits durch die große

1) a. a. O.

2) Hrn. Prof. Dr. K. W. Meissner habe ich für die Vermittlung der Präparate zu danken. Er hat auch in liebenswürdiger Weise die Stärke des Mesothorpräparats bestimmt.

3) Vgl. auch K. Zuber, Arch. d. sciences phys. et nat. (5) 7. 1925.

Feuchtigkeit der Luft (siehe § 8). Daß früher die Proportionalität nicht vorhanden war, kann man sich so erklären, daß R nicht mit $1/a^2$ abnahm, weil die Bedingungen für dieses Gesetz nicht erfüllt waren (z. B. wegen auftretender Sekundärstrahlung[1]) an benachbarten Gegenständen.)[2])

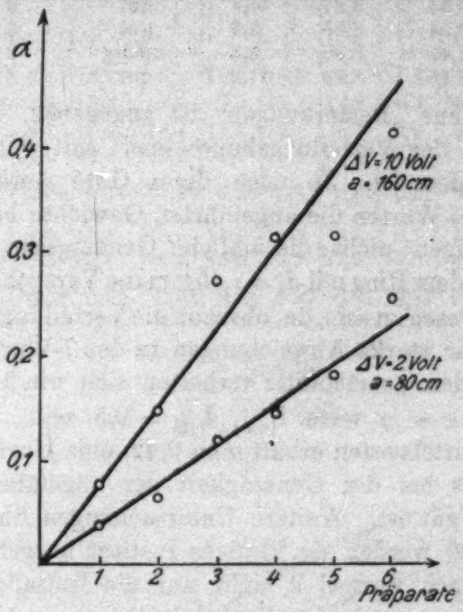


Fig. 4

§ 10. Zur Feststellung der Abhängigkeit zwischen α und q kamen zwei Funkenstrecken mit verschiedenem d_1 zur Anwendung. Über die Resultate orientiert Tab. 4.

---

1) V. F. Hess, Phys. Ztschr. 14. S. 610. 1913; 14. S. 1135. 1913.

2) W. Braunbeck hat in seiner kürzlich erschienenen Arbeit auch die Beziehung $\alpha \sim R$ bestätigt, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß $\alpha \sim \Delta V$ sei. Er bemerkt ganz richtig, daß um R zu erhalten, die vom Präparat bewirkte Initialionisation zu vermehren ist um die natürliche Ionisation. Aus seiner Kurve erhält man aber als Äquivalent der natürlichen Ionsation die Strahlung von 0,28 mg Ra in der Entfernung von 100 cm. Rechnet man diesen Wert in Ionenpaare um, so erhält man mit einer Eveschen Zahl von $4{,}10^9$ pro ccm und Sekunde 112 Ionenpaare, ein Wert, der die üblichen Werte (10—15) um vieles übertrifft.

Tabelle 4

p im Mittel = 9 mm Hg, L = 3,00 mm

Versuchsnummer	d_1 in mm	$T \cdot 10^5$	$\bar{t}$ in Sek.	Bemerkungen	Gewicht	Mittel von $\bar{t}$
137a	10,54	8,94	2,6	schlecht	1	
147	10,54	8,87	4,4	gut	3	3,8
148	10,54	8,85	3,7	gut	3	
144	7,45	8,98	5,5	mäßig	2	9,0
149	7,45	8,89	11,2	gut	3	

In Kolonne „Bemerkungen" ist angegeben, wie die Übereinstimmung der Verteilungskurve $\ln n_t^\infty$ mit der approximierenden Geraden ist. Je nach deren Güte wurden den entsprechenden $\bar{t}$-Werten die angeführten Gewichte beigelegt. Die Versuche zeigen nicht die übliche Genauigkeit. Namentlich scheinen bei dem Ring mit $d_1 = 7{,}45$ mm die Versuchsbedingungen unsauber gewesen zu sein, da, obschon die Verteilungskurven recht gut sind, sehr starke Abweichungen in den $\bar{t}$-Werten auftreten.

Die beiden Querschnitte verhalten sich wie 2 : 1; es müßte somit, falls $\alpha \sim q$ wäre, $\bar{t}_{10{,}54} : \bar{t}_{7{,}45} = 0{,}5$ sein. Mit den angegebenen Mittelwerten erhält man 0,42, eine Übereinstimmung, die jedenfalls bei der Genauigkeit der angeführten Versuche nur zufällig gut ist. Weitere Untersuchungen über den Querschnittseinfluß werden im hiesigen Institut ausgeführt.

Da p nach Formel 2 nicht nur die Initialionisation verändert, sondern auch die Entladebedingungen (d. h. das Verhältnis $\lambda_{max}/\lambda_\Delta$), werden die dazugehörigen Experimente erst in § 12 mitgeteilt werden.

§ 11. Versuche über die Abhängigkeit von ΔV.[1])

Tabelle 5

Versuch Nr. 100 — 20. Mai 1925.
Anordnung A — Funkenstrecke II
p = 11,2 mm — L = 5,03 mm
V_0 = 780 Volt — $T = 9{,}25 \cdot 10^{-5}$
a = 160 cm

Jeder α-Wert aus ungefähr 150 V. Z. ermittelt.

ΔV	2	3	5	7	10	20	50 Volt[2])
α	0,076	0,118	0,167	0,22	0,25	0,43	0,79

1) Vgl. auch K. Zuber, Arch. des sciences phys. et nat. (5) 7. 1925.
2) Die angegebenen ΔV-Werte sind nach § 3 korrigiert.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Versuch 133a u. b — 21. November 1925
Anordnung B — Funkenstrecke II
$\Delta V_\infty = 84$ Volt — $p = 9{,}88$ mm
133a $L = 5{,}03$ mm $V_0 = 720$ Volt $T = 91{,}1 \cdot 10^{-6}$ $N = 839$
133b $L = 3{,}00$ mm $V_0 = 556$ Volt $T = 91{,}1 \cdot 10^{-6}$ $N = 817$

t		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔV		3,1	5,7	8,1	10,3	12,3	14,1	15,8	17,4	18,8	20
$T \cdot \Delta V \cdot 10^4$		2,8	5,2	7,4	9,4	11,2	12,9	14,3	15,8	17,1	18,2
133a	n_t	8,7	14,8	16,4	14,9	12,2	8,7	6,9	6,2	3,15	2,1
	n_t^∞	97,0	84,9	68,0	52,7	39,0	27,4	20,7	13,8	8,6	6,0
	$\alpha = \frac{n_t}{n_t^\infty}$	0,09	0,174	0,24	0,28	0,31	0,32	0,33	0,45	0,37	0,34
133b	n_t	8,8	16,3	18,6	16,1	12,1	8,9	6,1	3,6	2,7	2,5
	n_t^∞	96,6	81,4	66,4	46,8	32,8	21,6	14,0	9,7	7,0	4,4
	$\alpha = \frac{n_t}{n_t^\infty}$	0,09	0,20	0,28	0,34	0,37	0,41	0,44	0,38	0,39	0,57

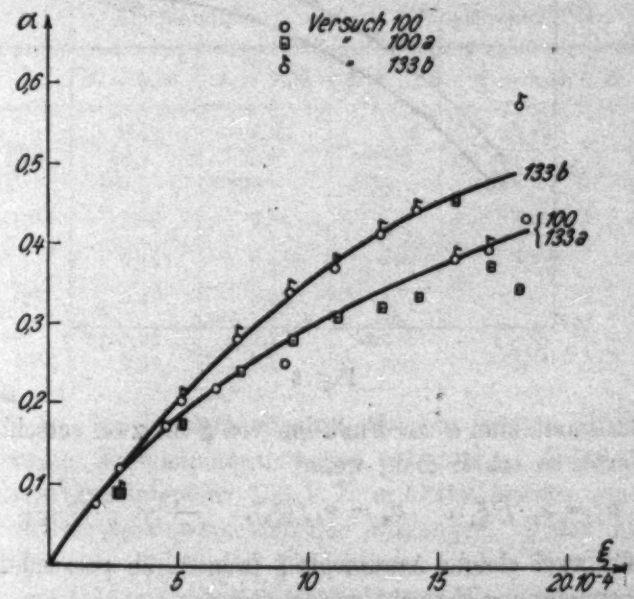


Fig. 5

Fig. 5 gibt die Resultate der Versuche 100, 133a und b wieder. Die Proportionalität zwischen ΔV und α gilt nur für kleine Argumente. Wir setzen daher allgemeiner

(5) $\alpha = \varkappa f(\xi)$ ($\varkappa$ unabhängig von ξ)

oder nach ξ entwickelt

$$\alpha = A\xi + B\xi^3 + \ldots\ldots^{1})$$

Begnügen wir uns mit den beiden ersten Gliedern, so erhält man aus 133b für

$$A = 4{,}2 \cdot 10^3, \quad B = -6{,}4 \cdot 10^7 .$$

Zur Berechnung wurden die Wertepaare der Kurve 133b in Fig. 5

$\xi = 2{,}79 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0{,}117$; $\xi = 11{,}2 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0{,}38$

benutzt.

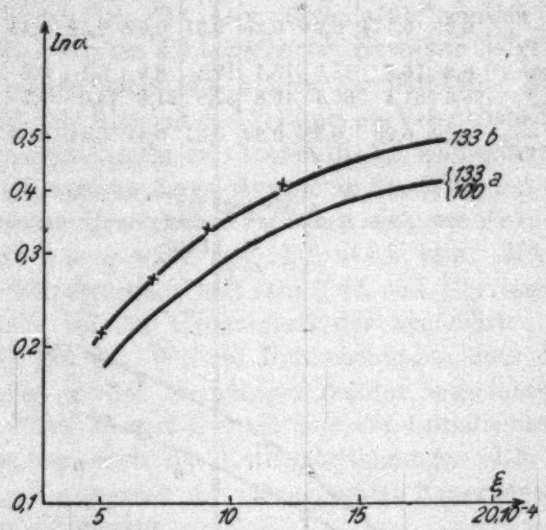


Fig. 6

Bestimmt man α als Funktion von ξ für zwei verschiedene pL-Werte, so erhält man, wenn

$$\alpha_1 = \varkappa_1 \cdot f(\xi_1), \quad \alpha_2 = \varkappa_2 f(\xi_2), \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} \cdot \frac{f(\xi_1)}{f(\xi_2)}$$

oder, für zwei gleiche Argumente ξ (was durch passende Wahl der Überspannung erreicht werden kann)

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \text{const} ,$$

d. h. trägt man $\ln \alpha_1$ und $\ln \alpha_2$ als Funktion von ξ auf, so muß,

1) Daß das quadratische Glied in ξ weggelassen wurde, ist rein zufällig. Man hätte es ebenso gut auch mitschreiben können.

falls die Struktur der Formel (5) richtig ist, die eine Kurve mit der andern durch bloße Verschiebung in der Ordinatenrichtung zur Deckung gebracht werden können. Wie Fig. 6 zeigt, ist dies recht gut möglich. Die mit einem Kreuz bezeichneten Punkte sind mit obigen Werten A und B berechnet. Es ist zu bemerken, daß man beinahe ebensogut ΔV als Argument hätte nehmen können. Doch möchten wir ξ vorziehen, da wir uns dann wenigstens ein, wenn auch sehr grobes Bild von dem Einfluß der Überspannung machen können.

§ 12. Es seien noch die Versuche mitgeteilt, die zur Ermittlung der Funktion f_1 dienen sollten. Zu diesem Zwecke wurde α bei verschiedenen pL-Werten, aber konstantem $\xi = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$ ermittelt.

Tabelle 6

Versuche 137—138 Februar 1926.
Anordnung A Funkenstrecke II

	$L = 5{,}03$	$L = 5{,}03$	$L = 5{,}03$	$L = 5{,}03$	$L = 3{,}00$
p	9,22	6,65	4,98	2,93	9,15
pL	46,4	33,5	25,0	14,7	27,4
V_0	707	603	521	413	546
$\frac{pL}{V_0} \cdot 10^2$	6,56	5,56	4,8	3,57	5,03
α	0,161	0,150	0,134	0,159	0,194
$\frac{\alpha}{pl} \cdot 10^3$	3,47	4,48	5,36	10,8	7,18
$T \cdot 10^5$	9,25	9,16	9,19	8,59	9,17
$T_M \cdot 10^5$	9,24	9,10	9,10	8,72	9,12

T_M ist der Trockenheitsgrad, welcher der von E. Meyer[1]) gemessenen Funkenpotentialkurve entspricht. Jeder α-Wert ist wieder aus ungefähr 150 V.Z. ermittelt worden, und zwar aus vier bis sechs verschiedenen Füllungen, so daß also der Druck p, sowie V_0 und T Mittelwerte sind. Dies Verfahren wurde gewählt, um möglichst für alle pL-Werte einen gleichen, mittleren Trockenheitsgrad zu erhalten. Ob allerdings die mittlere Trockenheit im Falle $pL = 14{,}7$ gleich war wie in den übrigen Fällen, läßt sich schwer sagen. Jedenfalls ist der zugehörige T-Wert kleiner als der entsprechende von E. Meyer,

1) E. Meyer, a. a. O.

so daß man vermuten möchte, daß die Luft in diesem Falle feuchter war, was ein zu großes α ergeben würde. Nach Formel (2) sollte man, wenn man $\ln \frac{\alpha}{pL}$ als Funktion des Argumentes $\frac{pL}{V_0}$ aufträgt, den Verlauf der Funktion $\ln f_1$ erhalten. In Fig. 7 ist dies geschehen. Auffällig ist einmal, daß der Wert, der mit der 3 mm Funkenstrecke erhalten wurde, bedeutend größer ist als der entsprechende für $L = 5{,}03$ mm.

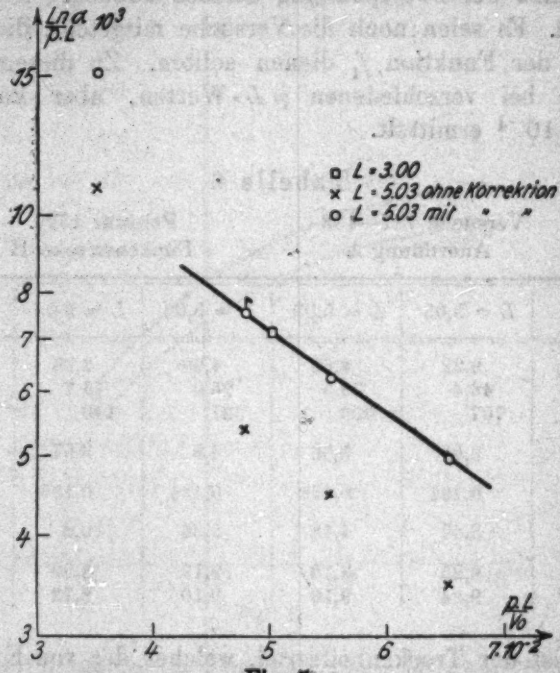


Fig. 7

Da die beiden Funkenstrecken in zwei verschiedenen, ungefähr 15 cm voneinander entfernten Gefäßen sich befanden, wäre es möglich gewesen, daß die Größe der auffallenden radioaktiven Strahlung bei beiden nicht die gleiche war. Ein Kontrollversuch zeigte aber, daß dies nicht zutraf. Somit scheint es, daß das Paschensche Gesetz für die V.Z. nicht gültig ist. Nach unsern Überlegungen kann es nur dann gelten, wenn bei verschiedenen pL-Werten der Funkenquerschnitt konstant bleibt. Es war nun bei den vorliegenden Dimensionen leicht möglich, daß die Öffnung des Ringes bei der 5,03 mm Funken-

strecke II etwas größer als der eigentliche Funkenquerschnitt ist. Der Durchmesser des homogenen Teils des Feldes brauchte dabei bloß 15 Proz. kleiner zu sein als der Durchmesser d_1, um die Diskrepanz herbeizuführen. Es wurden daher Versuche mit der Funkenstrecke III, die etwas homogener ist als II, angestellt. Die Resultate waren:

Versuch Nr. 140 4. III. 1926 $L = 5{,}03$ $pL = 25{,}02$ $V_0 = 522$ Volt

$$T = 9{,}19 \cdot 10^{-5} \quad \frac{pL}{V_0} = 4{,}79 \cdot 10^{-2} \quad \frac{\alpha}{pL} = 7{,}85 \cdot 10^{-3}.$$

Versuch Nr. 143 5. III. 1926 $L = 5{,}03$ $pL = 25{,}16$ $V_0 = 522$ Volt

$$T = 9{,}22 \cdot 10^{-5} \quad \frac{pL}{V_0} = 4{,}82 \cdot 10^{-2} \quad \frac{\alpha}{pL} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$$

Als Mittel somit $\frac{\alpha}{pL} = 7{,}7 \cdot 10^{-3}$. Dieser Punkt ist in Fig. 7 mit einem $\hat{\delta}$ bezeichnet. Ist also bei der F. Str. III die ganze Ringöffnung Funkenquerschnitt, dann sind alle mit der F. Str. II $L = 5{,}03$ erhaltenen Werte mit dem Faktor $\frac{7{,}5}{5{,}4} = 1{,}4$ zu multiplizieren, falls man sie mit den Werten der F. Str. II $L = 3{,}00$ mm vergleichen will. Wir erhalten dann die in der Fig. 7 mit einem ○ bezeichneten Punkte. Wie ersichtlich liegen die Punkte für die beiden Funkenstrecken nun auf derselben Kurve, d. h. das Paschensche Gesetz gilt mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die mittlere V. Z.

Die Punkte, die zu pL/V_0-Werten zwischen $4{,}8$—$6{,}5 \cdot 10^{-2}$ gehören, liegen recht gut auf einer Geraden. Dagegen ist der Wert für $\frac{pL}{V_0} = 3{,}57 \cdot 10^{-2}$ etwa 30 Proz. zu groß. Der Grund hierfür ist vielleicht darin zu suchen, daß die Luft feuchter war als bei den andern Werten. ($T < T_M$, für übrige Punkte stets $T > T_M$.) Möglicherweise macht sich die Nähe des Minimumpotentials, bei dem unsere Überlegungen nicht gelten können, bereits bemerklich. Für das angegebene Intervall schreiben wir

$$f_1 = e^{-k \cdot \frac{pL}{V_0}}$$

und erhalten für $k = 26$. Aus Versuch 133a, b findet man in guter Übereinstimmung $k = 28$, so daß wir als Mittel 27 erhalten. Wir kommen somit zum Ausdruck

$$\alpha = p \cdot l \cdot q \cdot e^{-27 \cdot \frac{pL}{V_0}} (a\xi + b\xi^3), \tag{6}$$

wo

$$a = \frac{A}{p \cdot l \cdot q \cdot e^{-\frac{27\,p\,l}{V_0}}} = 6{,}78 \cdot 10^{-1}$$

$$b = \frac{B}{p\,l \cdot q \cdot e^{-27 \cdot \frac{p\,l}{V_0}}} = -\,1{,}03 \cdot 10^{5}$$

vgl. § 11.

Die Formel mit den angeführten numerischen Werten gilt für ein Präparat von 9,5 mg Radium Äqu.[1]), dessen Abstand von der Funkenstrecke 160 cm beträgt.

Tab. 7 gibt ein Urteil über die Leistungsfähigkeit der Formel. Aus der großen Zahl von Versuchen wurden nur diejenigen mit einem großen Trockenheitsgrad der Luft ausgesucht. Ferner war die Luft in diesen Versuchen immer etwa eine Stunde vor Beginn eingefüllt worden. Die Tabelle enthält α_{beob} und α_{ber}, ferner den beobachteten Trockenheitsgrad T, denjenigen nach E. Meyer T_M. Dabei sind für α_{beob} folgende Korrekturen angebracht worden:

1. Wegen zu kleinem Funkenquerschnitt bei F. Str. II $L = 5{,}03$ der direkt beobachtete Wert mit 1,4 multipliziert.
2. Veränderlichkeit des Präparates berücksichtigt.

Tabelle 7

Nr.	Datum	F. Str. Art	F. Str. L	pl	$T \cdot 10^5$	$T_M \cdot 10^5$	$\xi \cdot 10^4$	α_{beob}	α_{ber}
100	20. V. 25	II	5,03	56,4	9,25	9,2	4,6	0,25	0,24
100	„		„	56,4	9,25	9.2	9,25	0,38	0,43
100	„		„	56,4	9,25	9,2	18,5	0,64	0,48
108	24. VIII. 25		3,00	31,4	9,19	9.15	3,68	0,17	0,16
123	12. X. 25		„	10,5	7,35	7 86	3,68	0,22	0,15
127	14. X. 25		„	18,1	8,85	8,98	4,4	0,24	0,15
130	14. X. 25		„	26,3	9,35	9,18	4,68	0,18	0,18
136 A	13. XII. 25		5,03	45,5	9,34	9,15	4,67	0,24	0,25
136 B	13. XII. 25		„	9,73	7,55	7,72	4,2	0,22	0,13
136 D	13. XII. 25		3,00	5,8	5,33	5,42	4,0	0,20	0,09
139	7. II. 26		„	27,7	9,21	9,20	4,61	0,20	0,22

Die Übereinstimmung zwischen α_{beob} und α_{ber} ist für

1) Es hat sich leider erst zur Zeit der Korrektur herausgestellt, daß das Mesothorpräparat während der Meßperiode noch nicht im radioaktiven Gleichgewicht war. Der angegebene Wert für die Präparatstärke wird daher bloß auf etwa 10 Proz. genau sein.

pL-Werte des Intervalls 26 bis 56 recht gut, für ξ-Werte bis etwa $5 \cdot 10^{-4}$.[1])

§ 13. Wie aus § 2 hervorgeht, ist $k = \frac{P}{k'}$, wo $k' = A \cdot p$ ist.

Nun sind bei der Art und den Voraussetzungen unserer Überlegungen P und k' Größen, welchen wir in unserer Formel nicht ihre strenge Bedeutung als Ionisierungsspannung bzw. mittlere freie Weglänge beim Druck 1 mm Hg zuschreiben dürfen. Dazu ist das Bild zu grob. Wir werden nur erwarten dürfen, daß der errechnete Wert k in der Größenordnung mit dem Werte der aus andern Beobachtungen bestimmt wurde, übereinstimmt. So findet z. B. Townsend[2]) auf Grund seiner Stoßtheorie $k = 36{,}5$. Aus der mittleren freien Weglänge eines Elektrons in Luft[3]), und der Ionisierungsspannung (Sauerstoff 15,5, Stickstoff 16,9 Volt[4]) erhält man $k = \frac{16}{0{,}26} = 61$.

Rechnet man sich den Sättigungsstrom[5]) aus, den 8 mg Ra im Abstande 160 cm in der F. Str. II mit $L = 3{,}00$ mm erzeugt, so erhält man für einen Druck von 1 mm Hg 0,42 Ionenpaare pro Sekunde. Wir hatten für kleine ξ (Formel 1)

$$\alpha = cJ \cdot f_1\left(\frac{pl}{V_0}\right) \cdot k \cdot \xi,$$

wo J die Zahl der Initialionen war. Vergleichen wir damit die Formel 6, so erhalten wir

$$cJ = \frac{3 \cdot 87 \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-1}}{27} = 6{,}5$$

(da $q = 87$ mm² war), für c somit ungefähr 15. Allerdings ist der angegebene Wert für den Sättigungsstrom sicher zu

---

1) W. Braunbeck (a. a. O.) hat für $pL = 126{,}6$, $V_0 = 1226$ $\Delta V = 4$ Volt mit einem 5 mg starken Präparat in 158 cm Entfernung einen α-Wert von 0,60 gefunden, entsprechend $t = 1{,}68$ sec. Extrapoliert man unsere Formel für diese Bedingungen, so erhält man, bei $q = 490$, $\alpha = 0{,}45$. Diese Übereinstimmung war um so weniger zu erwarten, als sich über den Feuchtigkeitsgrad bei Braunbeck nichts bestimmtes aussagen läßt. Auch sind seine Werte wegen der kleinen Versuchszahl sehr ungenau.

2) T. S. Townsend, Handbuch d. Radiologie Bd. I.

3) H. Landolt-R. Börnstein, Aufl. 1923.

4) R. D. Foote-F. L. Mohler, Origin of Spectra, 1922.

5) St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, 1916.

klein, da für die Berechnung entsprechend unsern früheren Annahmen nur Volumionisation angenommen wurde.[1])

§ 14. Nach unserem Ansatz in § 2 war

$$\alpha \sim \frac{1}{\Lambda}\int_{\lambda_P}^{\lambda_{max}} f_1\left(\frac{\lambda}{\Lambda}\right)\cdot d\lambda .$$

Experimentell wurde (§ 12) für f_1 gefunden

$$f_1 = e^{-k\cdot\frac{p\cdot L}{V_0+\Delta V}} = e^{-\frac{\lambda}{\Lambda}}.$$

Setzt man diesen Wert in obiges Integral ein, so sieht man sofort, daß α eine beschleunigt zunehmende Funktion von $\lambda_{max} - \lambda_P$ ist, da

$$\frac{d\alpha}{d(\lambda_{max}-\lambda_P)} = -\frac{d\alpha}{d\lambda_P} \sim e^{\frac{\lambda_{max}-\lambda_P}{\Lambda}}.$$

Um festzustellen, ob nach unsern Ansätzen α beschleunigt oder verzögernd mit ΔV wächst, berücksichtigen wir, daß

$$\lambda_P = P\cdot\frac{L}{V_0+\Delta V}, \quad \text{ferner} \quad \left[\frac{d\lambda_P}{\alpha\,\Delta V}\right] = \frac{P\cdot L}{V_0^2\left(1+\frac{2\Delta V}{V_0}\right)}$$

falls $\Delta V \ll V_0$, und erhalten als Resultat

$$\frac{d\alpha}{d\Delta V} \sim e^{-\frac{P\cdot L}{\Lambda\cdot V_0}\left(1-\frac{\Delta V}{V_0}\right)}\left(1-\frac{2\Delta V}{V_0}\right).$$

Während dem der erste Faktor bewirkt, daß $d\alpha/d\Delta V$ größer wird mit wachsendem ΔV, erzielt der zweite gerade das umgekehrte. Zusammen ergibt sich eine schwache Abnahme von $d\alpha/d\Delta V$ mit wachsendem ΔV. Doch ist sie viel geringer als die beobachtete (vgl. Fig. 5). Aus Tab. 8 ist dies deutlich zu sehen. Nach Fig. 5 wurde aus Versuch 133 b graphisch $d\alpha/d\Delta V$ für $\Delta V = 0{,}5$, 10, 15 Volt ermittelt. Diese Werte sind in Kolonne 2 eingetragen, die nach obiger Formel berechneten in Kolonne 3. Dabei ist der Wert für $\Delta V = 0$ willkürlich gleich 1 gesetzt worden.

---

1) Über die starke Veränderlichkeit der Eveschen Zahl vgl. z. B. V. F. Hess, Phys. Ztschr. 14. S. 610. 1913.

Tabelle 8.

ΔV	$\frac{d\alpha}{d\Delta V}$ (beob.)	$\frac{d\alpha}{d\Delta V}$ (ber.)
0	0,0435	1,000
5	0,0338	0,996
10	0,0243	0,993
15	0,0160	0,989

Die beobachtete Abnahme von $d\alpha/d\Delta V$ mit wachsendem ΔV kann somit nicht aus unserm Ansatz $\alpha \sim \int_{\lambda_P}^{\lambda_{max}} f_1 \, d\lambda$ folgen, wenn wir für f_1 die empirisch gefundene Funktion $e^{-\frac{\lambda}{A}}$ einsetzen.[1])

Die ΔV-Abhängigkeit kam in unserer Rechnung dadurch zustande, daß mit wachsender Überspannung eine immer größere Zahl von freien Weglängen mit Ionisation endigt, weil immer kleinere Weglängen dafür in Betracht kommen. Die errechneten Zuwächse sind aber zu groß, um die Beobachtungstatsachen wiedergeben zu können. Man könnte nun, um trotzdem im wesentlichen an unsern Überlegungen festzuhalten, z. B. die Annahme machen, daß im Mechanismus der Funkenbildung eine Bedingung existiert, die bewirkt, daß Weglängen λ_P um so ungünstiger für den Entladevorgang sind, je weiter sie von λ_{max} entfernt sind. Es käme dies darauf hinaus, daß den verschiedenen Weglängen des Intervalls $\lambda_{max} - \lambda_P$ Gewichte beigelegt werden, die um so kleiner werden, je größer $\lambda_{max} - \lambda_P$ wird. Durch passende Wahl dieser Gewichtsfunktion kann dann erreicht werden, daß die empirisch gefundene ΔV-Abhängigkeit herauskommt. Doch da man sonst keinen Anhaltspunkt für die Bevorzugung der λ_{max} nahen Weglängen gegenüber den entfernteren hat, möchten wir nicht weiter darauf eingehen. Schon begreiflicher wäre der Ansatz, der die Gewichtsfunktion g abhängig von der pro Weglänge zurückgelegten Potentialdifferenz v aufstellt, entsprechend etwa

1) Hr. Prof. Schrödinger hat mich freundlicherweise auf diesen Umstand aufmerksam gemacht und auch die nun folgenden Überlegungen angeregt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

den Versuchen von K. T. Compton und C. C. van Voorhis[1]) mit $g = \text{const}\ (v - P)$, wo P die Ionisierungsspannung. Führt man dies aus, so kommt man im wesentlichen zu der ΔV-Abhängigkeit, die sich aus $\alpha \sim \int_{\lambda_P}^{\lambda_{max}} e^{-\frac{\lambda}{\Lambda}} d\lambda$ ergibt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß unser Bild die Druckabhängigkeit der mittleren V. Z. recht gut wiedergibt, dagegen ein falsches ΔV-Gesetz nach sich zieht.

§ 15. Zusammenfassung:

1. Es wird eine Schaltung beschrieben, die erlaubt, aus einer einzigen Verteilungskurve die Abhängigkeit α von ΔV zu ermitteln. Die Genauigkeit der so erhaltenen Werte wird näher untersucht.

2. Experimentell wird eine Formel aufgestellt, die zur Berechnung von α dient. Sie gilt recht gut für ΔV unter 10 Volt, falls $26 < pL$ mm·mm Hg. Voraussetzung ist dabei ein ganz bestimmter, näher definierter Trockenheitsgrad der Luft.

Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer habe ich für sein Interesse und für die Überlassung der nötigen Apparate meinen Dank auszusprechen.

Zürich, Physikal. Institut der Universität.

---

1) K. T. Compton u. C. C. van Voorhis, Phys. Rev. 26. S. 436. 1925.

(Eingegangen 24 Juni 1926)

2. *Über die magnetische Suszeptibilität der Gase und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur;*

von Erwin Lehrer

(Tübinger Dissertation)

Problem

Anlaß zu den im folgenden mitzuteilenden Untersuchungen gab eine von A. Glaser[1]) gefundene Anomalie der Suszeptibilität der diamagnetischen Gase Kohlensäure, Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff: bei abnehmendem Druck soll von einem für jedes Gas charakteristischen Druck an die spezifische Suszeptibilität zunehmen und sich bei sehr tiefen Drucken etwa dem dreifachen Werte nähern. Es sollte untersucht werden, ob diese theoretisch schwer zu verstehende Erscheinung auch mit völlig anderer Methode beobachtet wird.

Zur Bestimmung der Suszeptibilität von Gasen sind zwei prinzipiell verschiedene Methoden vorhanden: 1. die Messung der Kraft im inhomogenen Felde auf das in einem Gefäß enthaltene Gas oder auf einen im zu untersuchenden Gas befindlichen Probekörper. Es ist dies die klassische Methode von Faraday[2]), Becquerel[3]), auch von A. Glaser verwendet. 2. Die Steighöhenmethode von Quincke[4]) im homogenen Felde: Die Kraft auf die Grenzfläche zweier Medien (Gas und Flüssigkeit) ist der Differenz der Volumsuszeptibilitäten proportional. Bauer und Piccard[5]) haben diese Methode so modifiziert, daß sie Kohlensäure gegen Sauerstoff im homogenen Felde diffundieren ließen und die zwischen den beiden Gasen außerhalb des Feldes sich einstellende Druck-

1) A. Glaser, Ann. d. Phys. 75. S. 459. 1924; 78. S. 641. 1925.
2) M. Faraday, Exp. Res. 3. S. 497.
3) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 28. S. 321. 1850.
4) G. Quincke, Wied. Ann. 34. S. 401. 1888.
5) E. Bauer u. A. Piccard, Journ. de Phys. (6) 1. S. 97. 1920.

differenz mit einem Manometer bestimmten. Wills und Hector[1]) brachten das zu untersuchende Gas mit einer Lösung eines paramagnetischen Salzes ins magnetische Gleichgewicht. Auf diese Weise haben Bauer und Piccard bzw. Wills und Hector den Nachteil der Steighöhenmethode beseitigt, welcher in der großen Differenz der Volumsuszeptibilitäten von Gas und Flüssigkeit bedingt ist.

Die hier ausgearbeitete Methode greift auf die Steighöhenmethode in der von Bauer und Piccard angewandten Form zurück. Statt die Kraft auf die Grenzfläche zweier Gase zu messen, wird die Kraft auf die Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Dichten desselben Gases manometrisch bestimmt.

Methode

Durch das Interferricum eines Magneten ist horizontal ein Rohr ABC geführt (Fig. 1). Bei Erregung des magnetischen

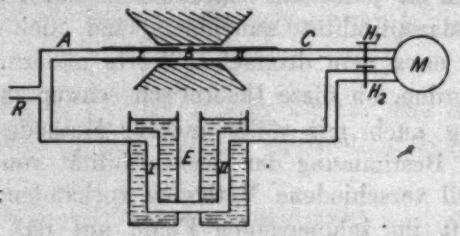


Fig. 1. Schematische Übersicht der Apparatur

Feldes treten Druckdifferenzen zwischen B und A bzw. C auf, welche gleich sind. Wird aber das Stück AB des Rohres auf der Temperatur T_1, BC auf der Temperatur T_2 (T_1 größer als T_2) gehalten, so sind die durch das Magnetfeld zwischen B und A bzw. C hervorgerufenen Druckdifferenzen nicht mehr gleich. Es tritt also zwischen den Enden des Rohres eine Druckdifferenz auf. Diese wirkt auf das hochempfindliche Manometer M, das mittels der später zu besprechenden Anordnung E absolut geeicht werden kann. Aus der so meßbaren Druckdifferenz wird die Suszeptibilität bei verschiedenen Drucken ermittelt.

1) A. P. Wills und L. G. Hector, Phys. Rev. (2) 23. S. 209. 1924; L. G. Hector, Phys. Rev. (2) 24. S. 418. 1924.

Theorie

Die Berechnung der zwischen A und C auftretenden Druckdifferenz wird unter Annahme der Unabhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität der diamagnetischen Gase von der Temperatur innerhalb des benützten Temperaturintervalles, bzw. unter der Annahme der Gültigkeit des Curieschen Gesetzes für paramagnetische Gase durchgeführt. Befindet sich ein *diamagnetisches* Gas in einem Magnetfelde H Gauss, so ist die Druckdifferenz gegen den feldfreien Raum

$$\Delta p = \int \varkappa H \cdot \frac{\partial H}{\partial s} \cdot ds \,, \tag{1}$$

wenn mit $\varkappa$ die Volumsuszeptibilität bezeichnet wird. Ist diese überall konstant, so geht (1) über in

$$\Delta p = \frac{1}{2} \varkappa H^2 \,. \tag{2}$$

Stoßen im Magnetfeld zwei Gebiete mit den Suszeptibilitäten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ aneinander, so ist die außerhalb des Feldes zwischen ihnen sich einstellende Druckdifferenz

$$\Delta p = \frac{1}{2} H^2 (\varkappa_2 - \varkappa_1) \,. \tag{3}$$

Die spezifische Suszeptibilität sei mit χ bezeichnet. Wird das Gas als ideal betrachtet, so ist Volum- und spezifische Suszeptibilität verbunden durch

$$\varkappa = \chi \cdot \delta = \chi \cdot \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot \frac{p}{T} \,. \tag{4}$$

Damit wird (3)

$$\Delta p = \frac{1}{2} H^2 \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot p \cdot \chi \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) . \tag{5}$$

Da für *paramagnetische* Gase nach dem Curieschen Gesetze

$$\chi = \frac{C}{T}$$

ist (C die Curiesche Konstante des Gases), so geht Gleichung (5) über in

$$\Delta p = \frac{1}{2} H^2 \cdot \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot p \cdot C \cdot \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) , \tag{6}$$

(5) und (6) geben die Möglichkeit, die oben gemachten Voraussetzungen experimentell zu prüfen. Wird H und p konstant gehalten, $T_1 - T_2$ geändert, so muß bei diamagnetischen

Gasen Δp proportional $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$, bei paramagnetischen proportional $\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}$ sein. Unabhängig davon muß, wenn T_1 und T_2 konstant gehalten werden, Δp proportional dem Drucke p sein, wenn χ nicht vom Druck abhängt. Dieser Versuch prüft die von Glaser gefundene Druckabhängigkeit.

Es sei noch das Verhalten von Mischungen eines diamagnetischen und eines paramagnetischen Gases behandelt. Unter der Annahme des Wiedemannschen Mischungsgesetzes der Additivität der Volumsuszeptibilitäten setzt sich diese zusammen:

$$\varkappa = \frac{T_0}{p_0} \cdot \left(p_d \delta_d \cdot \frac{\chi}{T} + p_p \delta_p \cdot \frac{C}{T^2} \right), \tag{7}$$

wobei p_d und p_p der Partialdruck des diamagnetischen bzw. paramagnetischen Gases, δ_d und δ_p ihre Dichten unter Normalbedingungen, χ die spezifische Suszeptibilität des diamagnetischen Bestandteiles und C die Curiesche Konstante des paramagnetischen Bestandteiles der Mischung ist. Aus (3) und (7) wird dann

$$\Delta p = \tfrac{1}{2} H^2 \frac{T_0}{p_0} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \left[p_d \delta_d \chi + p_p \delta_p C \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \right]. \tag{8}$$

Da C positiv und χ negativ zu nehmen ist, so lassen sich Gemische herstellen, die bei kleiner Temperaturdifferenz para-, bei großer diamagnetisch sind. Aus den Temperaturen T_1 und T_2, bei denen die Druckdifferenz (8) gerade Null wird, ergibt sich

$$\frac{\chi}{C} = \frac{p_p \delta_p}{p_d \delta_d} \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) = k \cdot \frac{\delta_p}{\delta_d} \cdot \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right), \tag{9}$$

wenn man mit k das Volumverhältnis von para- und diamagnetischem Gas in der Mischung bezeichnet. Gleichung (9) gibt so die Möglichkeit, die diamagnetische Suszeptibilität von Gasen auf die Curiesche Konstante des Sauerstoffs zurückzuführen, ohne Feldstärken oder Manometerempfindlichkeit zu kennen.

Die Integration der Gleichung (1) setzt Konstanz der Suszeptibilität überall da voraus, wo der Gradient des Feldes von Null verschieden ist. Daß der ganze Temperaturabfall zwischen den Seiten AB und BC im homogenen Teil des

Feldes liegt, ist Bedingung für die Anwendung der Gleichungen (6) und (7).

Apparatur

Rohr im Magnetfeld. Ein Quarzrohr von 40 cm Länge und 3 mm lichter Weite ist in der Mitte auf 1 mm verengt. Um das Rohr ist ein Manganinband möglichst gleichmäßig gewunden, das an der verengten Stelle des Quarzrohres und an den Enden Zuleitungen für den Heizstrom besitzt (*A B C* in Fig. 2[1]), so daß jeder Teil (in Fig. 2 mit I und II bezeichnet) für sich geheizt werden kann. Das ganze Rohr ist von einer doppelwandigen Messingröhre zentrisch so umgeben, daß zwischen Heizband und Innenrohr dieses Kühlers ein

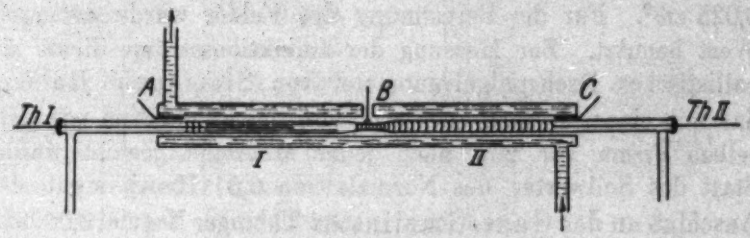


Fig. 2. Rohr im Magnetfeld

Abstand von nur 0,5 mm bleibt. Durch die so erzielte große Wärmeableitung gelang es, die Einstellungszeit der Temperaturkonstanz nach Änderung des Heizstromes auf 3 Min. herabzudrücken. Im Innern des Quarzrohres befinden sich an den geheizten Stellen dünnwandige Silberröhrchen, die die auf kleine Strecken auftretenden Temperaturdifferenzen wirksam ausgleichen. Die warmen Lötstellen der zur Messung der Temperatur verwendeten Thermoelemente (aus 0,05 mm Kupfer und Konstantandraht hergestellt) befanden sich innerhalb der Silberröhrchen. Die kalten Lötstellen lagen in dem Kühlwasser, das sich zur Erreichung genügend großer Wärmekapazität und -konstanz in einem Behälter über dem Magneten befand. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Millivoltmeter mit Zeigerablesung auf $\pm 0{,}3^{\circ}$ bestimmt. Die Thermoelemente

1) In Fig. 2 ist zur Erreichung größerer Übersichtlichkeit auf Teil II nur die Heizwicklung, auf Teil I das im Innern des Quarzrohrs befindliche Silberröhrchen und das Thermoelement *Th I* gezeichnet.

sind gegen ein von der Reichsanstalt geprüftes Quarzthermometer geeicht, außerdem diente als Fixpunkt eine Messung beim Schmelzpunkt des Zinns.

Magnetfeld. Es wurde ein im hiesigen Institut gebauter Elektromagnet verwendet. Die Polschuhe besaßen einen Durchmesser von 120 mm und waren unter einem Winkel von 58° bis auf eine ebene Fläche von 45 mm konisch abgedreht. Ein zwischengeklemmter Messingklotz verbürgte Konstanz des Interferrikums von 8 mm. Die Feldstärke wurde ballistisch mit einer einlagigen, auf Marmor gewickelten Induktionsspule von 5,66 mm Durchmesser gemessen, deren Windungsfläche zu 6,032 cm^2 berechnet war. Durch Vergleich mit einer größeren Spule gut bekannter Windungsfläche ergab sich 6,025 cm^2. Für die Berechnung der Felder wurde der erste Wert benutzt. Zur Messung der Induktionsströme diente ein ballistisches Drehspulgalvanometer von Siemens & Halske, das mit einem Normal der wechselseitigen Induktion von derselben Firma vor und nach jeder Meßreihe geeicht wurde. Statt des Sollwertes des Normals von 0,01 Henry ergab der Anschluß an das Gans-Gmelinsche Tübinger Normal 0,009922 Henry.

Manometer. Versuche mit einem Membranmanometer (Zelluloidmembran) ergaben zwar genügende Empfindlichkeit für die magnetische Druckdifferenz, doch nicht genügende Konstanz bei tieferen Drucken, offenbar wegen Feuchtigkeitsabgabe. Dagegen erwies sich das von L. Heis[1]) angegebene Strömungsmanometer als sehr geeignet, da seine Empfindlichkeit vom Druck unabhängig ist. Die von ihm angegebenen Dimensionen konnten jedoch nicht eingehalten werden, da das Volumen des Manometers zu groß und der Meßbereich zu klein geworden wäre. Das Heissche Manometer besteht im Prinzip aus einem drehbaren Flügel nach Art eines Radiometersystems, vor dessen einer Hälfte sich eine Düse befindet, welche mit dem Rezipienten, dessen Druckänderung gemessen werden soll, verbunden ist. Bei Druckerhöhung strömt das Gas gegen den Flügel und dreht ihn, wobei er sich von der Düse entfernt. Da die auf den Flügel ausgeübte Kraft an-

1) L. Heis, Phys. Ztschr. 25. S. 826. 1924.

nähernd umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung von Düse zu Flügel ist, nimmt das durch den Luftstrom bedingte Drehmoment mit wachsendem Ausschlag ab. Mißt man die Druckdifferenz zwischen zwei Rezipienten, so wird der andern Hälfte des Flügels auf derselben Seite eine zweite Düse gegenübergestellt, und diese mit dem zweiten Rezipienten verbunden. Ist der Druck in diesem niedriger als im ersten, so strömt durch die zweite Düse Gas vom Manometer in den Rezipienten und dreht dabei den Flügel in demselben Sinn wie das aus der ersten Düse ausströmende Gas. Die bei dieser Anordnung eintretende Abweichung des Ausschlags von der Proportionalität mit der Druckdifferenz ist in erster Näherung proportional dem Verhältnis des Abstandes der Düsen voneinander zum Abstand vom Flügel. Diese Überlegung führte zu der in Fig. 3 wiedergegebenen Konstruktion des Manometers, in welcher auf geringen Abstand der Düsen voneinander besonderer Wert gelegt wurde.

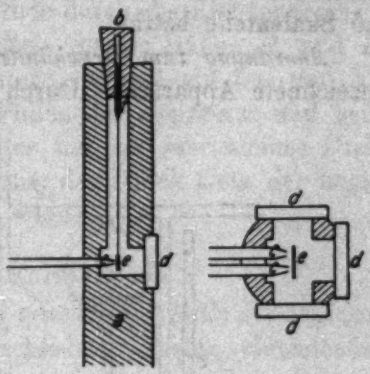


Fig. 3. Manometer

In einen Messingstab *a* von 13 mm Durchmesser ist axial ein Loch von 4 mm Weite und 40 mm Länge gebohrt, das oben durch einen Messingschliff *b* verschlossen ist. Am unteren Ende der Längsbohrung ist der Stab kreuzweise durchbohrt. Fig. 3 gibt Längsschnitt des Manometers und Querschnitt an dieser Durchbohrungsstelle. In eine der Öffnungen sind die Düsen *c*, Messingröhrchen von 0,3 mm Bohrung, in einem Abstand von 2,2 mm eingelötet, die anderen sind durch Glasfenster *d* luftdicht verschlossen. Vor den Düsen hängt ein Spiegelchen *e* von 2 · 3,5 mm Fläche, welches direkt als Flügel dient, an einem Aluminiumstift und einem 20 mm langen Wollastonfaden. Die Aufhängung ist mit einem in dem Konus gut passend verschiebbaren Stift *f* in der Höhe regulierbar. Der Abstand vom Spiegel zu den Düsen wird durch Neigung des Manometers auf die gewünschte Größe eingestellt. Das

Manometer stand in einer Entfernung von 75 cm vom Magneten auf einer Steinkonsole. Um eine schwache Einwirkung des Magnetfeldes auf den Spiegel zu beseitigen, wurde es mit einem Eisenpanzer umgeben. Ein mit Watte gefüllter Blechkasten, in den das Manometer mit den Zuleitungen eingeschlossen war, sorgte für Temperaturkonstanz. Trotz dieser Schutzmaßnahmen gab das Manometer bei größter Empfindlichkeit dauernd Schwankungen von etwa 0,5 Skalenteilen bei 2 m Skalenabstand, so daß die Ablesungsgenauigkeit im Mittel nur 0,5 Skalenteile beträgt.

Anordnung zum Druckändern. Hierzu diente die in Fig. 4 gezeichnete Apparatur. Durch Heben und Senken des Queck-

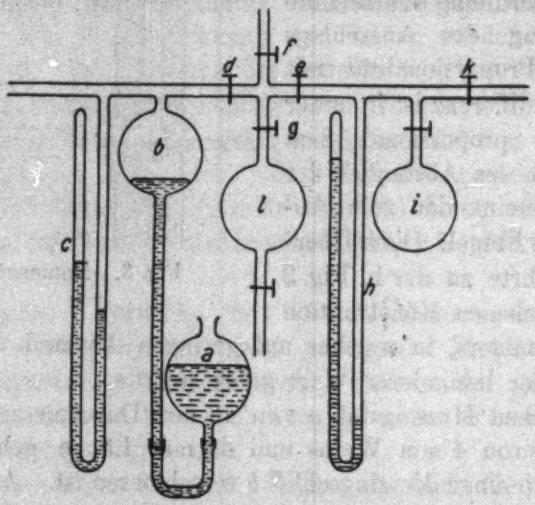


Fig. 4. Apparatur zum Druckändern

silbergefäßes *a* ist es möglich, den Druck in der Kugel *b* (1200 ccm) zwischen 62 und 720 mm Quecksilber beliebig zu variieren. Der Druck wird mit dem Barometer *c* gemessen. An *b* ist eine Schleuse angeblasen, deren Zuleitungen durch die Hähne *d*, *e*, *f* und *g* geschlossen werden können. Hahn *e* verbindet Schleuse und Barometer *h* und das abschließbare Vorvakuumgefäß *i*, von dem der Hahn *k* zu einer Pfeifferschen Stiefelölpumpe führt. Die Hähne *f* und *g* dienen zum Zulassen von Sauerstoff bzw. des in der Vorvakuumkugel *l* aufbewahrten Gases. Das Volumen der Schleuse war durch Aus-

wägung mit Quecksilber zu 1,750 ccm bestimmt. Der mit dem bekannten Volumen von l bestimmte Inhalt der Gesamtapparatur, einschließlich Kugel b, betrug 1333 ccm. Es ist also leicht möglich, Gase in einem Verhältnis von wenigen pro Millen zu mischen.

Alle Verbindungen waren, soweit sie nicht verblasen werden konnten, mit Picein gekittet. Die Apparatur hielt vollkommen dicht, so daß Messungen eines eingefüllten Gases noch nach mehreren Wochen dieselben Werte gaben wie zu Anfang. Die Strömungswiderstände durch die Eichapparatur E und das Quarzrohr wurden mittels zweier Hähne H_1 und H_2 (Fig. 1) möglichst gleich eingestellt, so daß ein Zu- und Abströmen von Gas bei R beim Füllen der Apparatur und beim Druckändern auf das Manometer nur ein sehr kleines Drehmoment ausübte. Es konnte daher der Druck trotz der hohen Empfindlichkeit rasch geändert werden.

Eichung und Korrektionen

Die Eichung des Manometers geschah mit Hilfe der zwischen zwei vertikalen Gassäulen verschiedener Dichte eintretenden Druckdifferenz

$$\Delta p = (\delta_2 - \delta_1) \cdot g \cdot h \,.$$

Stehen nämlich zwei Gassäulen von den Temperaturen T_1 und T_2 und der Höhe h an ihrem unteren Ende in Verbindung, so ist ihre Dichte

$$\delta_1 = \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot \frac{p}{T_1} \,; \quad \delta_2 = \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot \frac{p}{T_2} \,.$$

Zwischen den oberen Enden tritt also die Druckdifferenz auf

$$\Delta p = \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot p \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdot g \cdot h \,. \tag{10}$$

Ein solches Rohrsystem ist bei E in Fig. 1 in den Stromkreis eingeschaltet. Fig. 5 zeigt zwei dünnwandige, mit Wasser gefüllte Metallgefäße I und II, die auf verschiedene Temperaturen gebracht werden können. In diese Gefäße sind Messingrohre R_1, R_2, R_3 eingelötet in der in Fig. 5 ersichtlichen Weise[1]), welche durch zwei 12 mm lange, sehr dünnwandige Messingröhrchen r von 1 mm Weite im Abstand von

1) In Fig. 5 ist R_3 durch R_1 teilweise verdeckt.

75,0 mm verbunden sind. Das Gefäß I blieb stets auf Zimmertemperatur, während die Temperatur des Gefäßes II durch Zugießen von heißem oder kaltem Wasser geändert wurde. Die Temperatur wurde mit $^1/_{10}$ Grad Thermometern,

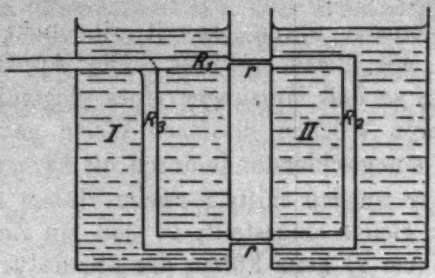


Fig. 5. Eichapparatur

deren Ablesegenauigkeit gerade ausreichte, gemessen. Die Empfindlichkeit des Manometers wurde so bestimmt, daß die Ausschläge desselben bei verschiedenen Temperaturdifferenzen zwischen den Gefäßen I und II ermittelt wurden. Sie erwies sich vom Drucke unabhängig, wie wegen der Unabhängigkeit der inneren Reibung der Gase vom Druck in dem benutzten Druckgebiete zu erwarten ist.

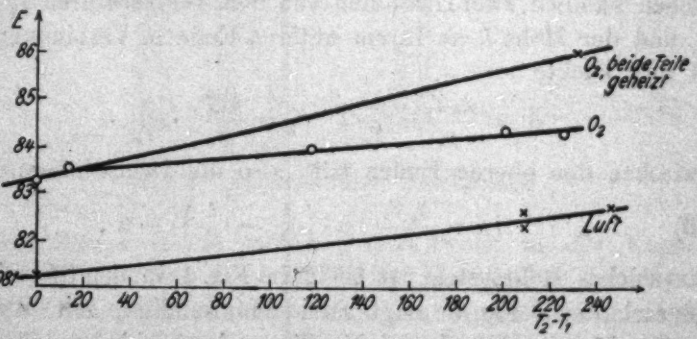


Fig. 6. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohrs. Luft und Sauerstoff

Da die Viskosität der Gase mit steigender Temperatur zunimmt, nimmt beim Erhitzen des Quarzrohres die Empfindlichkeit infolge Erhöhung des Strömungswiderstandes ab. Bei Sauerstoffüllung ergaben sich die Werte der Tab. 1 (Fig. 6).

t_1 und t_2 sind die Temperaturen der Teile I und II des Quarzrohres, bei welchen die Empfindlichkeitswerte der dritten Spalte erhalten wurden.

Tabelle 1

Sauerstoff. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohres

t_1 in Grad	t_2 in Grad	Empfindlichkeit	Mittlere Fehler (aus je 4 Messungen) in %
20	20	0,008328	0,28
32	18	0,008355	0,44
137	19	0,008399	0,12
227	21	0,008439	0,15
247	21	0,008437	0,12
237	227	0,008599	0,10
19	19	0,008330	0,31

War die Apparatur mit Kohlensäure, Argon oder Wasserstoff gefüllt, so war die Abhängigkeit der Empfindlichkeit etwas größer (Tab. 2, Fig. 7), während Luft (Fig. 6) etwa die gleichen

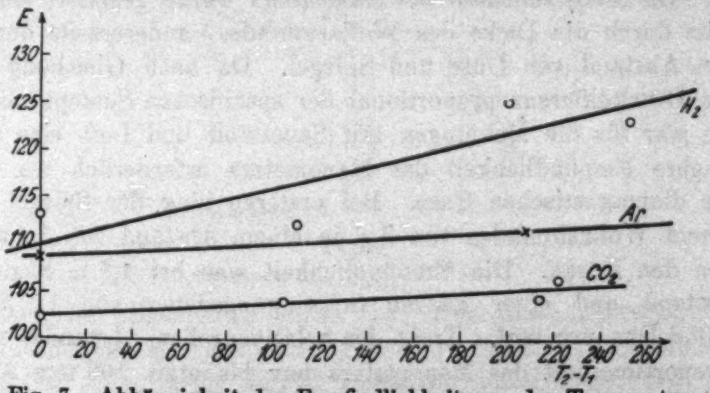


Fig. 7. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohrs. CO_2, Ar, H_2

Werte wie Sauerstoff ergab. Über den Grund dieser an sich auch geringen Änderung kann bisher keine Aussage gemacht werden. Sie mußte nur bei den Messungen berücksichtigt werden, bei denen die Temperatur variiert wurde. Die großen Fehler der Eichungen mit Wasserstoff rühren daher, daß bei der wegen der geringen Dichte erforderlichen großen Temperaturdifferenz zwischen den Gefäßen I und II (Fig. 5) in Gefäß I

ein Temperaturgang eintritt. Das Gas in R_2 ändert infolgedessen kontinuierlich sein Volumen und beeinflußt dabei den Ausschlag des Manometers.

Tabelle 2

CO_2, Ar, H_2. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohres

	t_1 in Grad	t_2 in Grad	Empfindlichkeit	Mittlerer Fehler (aus je 4 Messungen) in %
CO_2	14,2	14,2	0,001022	0,6
	129,2	14,2	0,001040	0,7
	227,3	14,7	0,001044	0,9
	286,0	14,5	0,001065	0,5
Ar	20	20	0,001088	1,2
	223,5	15	0,001114	0,9
H_2	11,8	11,8	0,00113	4,5
	123	13	0,00112	3
	216,6	15	0,00125	4
	267	15	0,00123	2

Die Empfindlichkeit des Manometers wurde geändert einerseits durch die Dicke des Wollastonfades, andererseits durch den Abstand von Düse und Spiegel. Da nach Gleichung (6) die Druckdifferenz proportional der spezifischen Suszeptibilität ist, war für die Messungen mit Sauerstoff und Luft eine geringere Empfindlichkeit des Manometers erforderlich als für die diamagnetischen Gase. Bei ersteren hing der Spiegel an einem Wollastonfaden von 3 μ in einem Abstand von 1,2 mm von den Düsen. Die Empfindlichkeit war bei 1,8 m Skalenabstand und einer ganzen Schwingungsdauer von 1,5 Sek. 0,008 Dyn pro cm^2. Trotz des relativ großen Abstandes war Proportionalität des Manometers nur bis etwa 100 mm Ausschlag vorhanden. Die für größere Ausschläge erforderlichen Korrektionskurven wurden erhalten unter der Annahme, daß die durch das Magnetfeld erzeugte Druckdifferenz streng proportional dem Quadrat der Feldstärke ist. Wie Fig. 8 zeigt, nimmt die Korrektion mit wachsendem Ausschlag rasch zu. Ausschläge über 250 mm wurden daher nach Möglichkeit vermieden. Bei den Messungen an diamagnetischen Gasen hing der Spiegel an einem Wollastonfaden von 2 μ in einem Abstand von etwa 0,8 mm von den Düsen. Deshalb sind die

Korrektionen hier viel größer, die Ausschläge allerdings auch kleiner. Die höchste erreichte Empfindlichkeit betrug 0,001 Dyn pro cm².

Abschätzung des Strömungswiderstandes. Um entscheiden zu können, ob das durch die magnetische Kraft in Bewegung gesetzte Gas innerhalb der Teile I und II des Quarzrohres auch die Temperatur der Umgebung tatsächlich annimmt, wurde versucht, den Strömungswiderstand des ganzen Kreises der Fig. 1 abzuschätzen. Er ergab sich für Luft zu 2400 absoluten Einheiten. Druckdifferenzen über 2 Dyn pro cm²

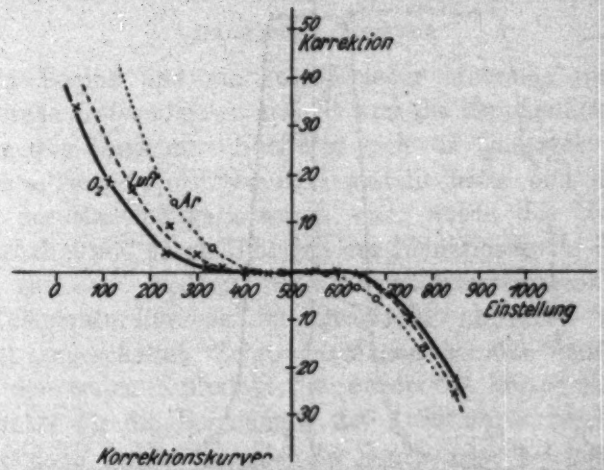


Fig. 8

kamen im allgemeinen nicht vor. Für diese obere Grenze berechnet sich so eine Strömungsgeschwindigkeit von 1/1200 cm³ pro Sek. Es dürfte keinen Bedenken unterliegen, daß bei derart kleinen Geschwindigkeiten in so engen Röhren und relativ hohen Drucken ein Gas mit seiner Umgebung im Temperaturgleichgewicht steht. Aus den vorstehend gegebenen Werten über die Abhängigkeit der Manometerempfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohres ergibt sich, daß der Strömungswiderstand der Seite *AB* des Quarzrohres 2,2 Proz. des gesamten Strömungswiderstandes beträgt, in guter Übereinstimmung mit dem aus den geometrischen Dimensionen geschätzten Verhältnis.

Temperatur- und Streufeldkorrektion

Um zu entscheiden, wie weit die Anordnung der theoretisch geforderten Temperaturkonstanz im Bereich des Feldabfalles entsprach, wurde die Temperatur und das Magnetfeld längs des Quarzrohres in Abständen von 5 zu 5 mm bestimmt. Die Messungsergebnisse sind in Fig. 9 graphisch dargestellt. Abszisse ist der Abstand in cm von der Mitte des Magnetfeldes. Die punktierte Kurve gibt die Temperaturverteilung bei Beheizung des Teils I des Quarzrohres, während Teil II des

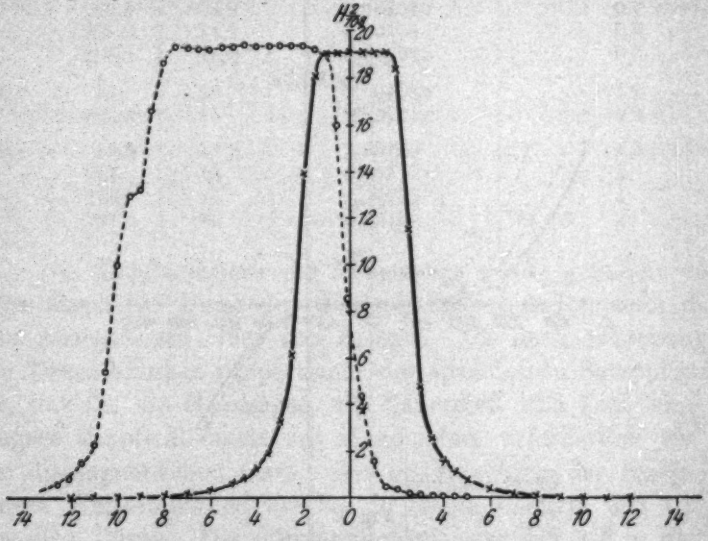


Fig. 9. Temperatur und Feldverteilung

Quarzrohres auf Zimmertemperatur gehalten war; die ausgezogene Kurve gibt das Quadrat der magnetischen Feldstärke. Da die Temperatur nicht völlig konstant ist, ist für die absolute Messung eine Korrektion nötig, deren Ableitung allerdings nicht ganz ohne Willkür sich durchführen läßt, solange nicht Messungen über die Abhängigkeit der Korrektionsgrößen von den Temperaturen T_1 und T_2 ausgeführt werden können. Hierzu reicht vorerst die Sicherheit der Temperaturmessung nicht aus. Die Temperaturkorrektion kommt nur bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit und den Absolutmessungen der spezifischen Suszeptibilität in Betracht und beträgt bei paramagnetischen

Gasen etwa 1 Proz., bei diamagnetischen Gasen etwa $^1/_2$ Proz. Die Messungen der Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Druck werden dagegen durch die Korrektion nicht berührt.[1]) Die später anzugebenden Absolutwerte sind mit den oben angegebenen Korrektionen korrigiert, nicht aber die Meßreihen über die Temperaturabhängigkeit der Druckdifferenz, da bei ihnen die Korrektionen innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Eine weitere Korrektion bedingt das Streufeld am Ende des geheizten Teiles des Quarzrohres, da hier die Feldstärke nicht vollständig Null ist. Auf Grund hier zu übergehender Meßreihen ist statt H^2 zu setzen H^2 (1—0,0018).

Gang einer Messung

Zu Beginn und am Schluß jeder Meßreihe wurde das ballistische Galvanometer geeicht und die Empfindlichkeit des Manometers bestimmt. Nachdem sich im Quarzrohr die gewünschte Temperaturdifferenz eingestellt hatte und der Nullpunkt des Manometers konstant war, wurde das Magnetfeld eingeschaltet und durch Umlegen der Induktionsspule die Feldstärke gemessen. Sodann wurde die Manometerablenkung und die Temperaturdifferenz im Quarzrohr abgelesen und der Magnet ausgeschaltet. Zeigte das Manometer eine Verschiebung gegen den ersten Nullpunkt, so wurde das Mittel der beiden Nullpunkte für die Berechnung des Ausschlages zugrunde gelegt. Sodann wurde entweder der Druck, oder bei konstantem Druck die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Teilen des Quarzrohres variiert und von neuem in gleicher Weise verfahren. Da die Feldstärke kleinen Schwankungen unterworfen war, wurden alle Ausschläge einer Meßreihe unter Annahme der Proportionalität der Kraft mit dem Quadrat der Feldstärke auf einen mittleren Wert der Feldstärke korrigiert.

Bei den kleinen Ausschlägen, die mit diamagnetischen Gasen erhalten wurden, hätte die Feldmessung bei jeder

---

1) Auf die Wiedergabe der Korrektionsberechnung wird daher hier verzichtet. *Wichtig für diese Abhandlung ist nur die Tatsache, daß die Korrektion, die an der gemessenen Druckänderung anzubringen ist, ebenso wie die Druckänderung selbst, proportional dem Gesamtdrucke ist.* Diese Frage wird zurzeit näher untersucht und in einer späteren Abhandlung diskutiert werden.

Manometermessung zu viel Zeit erfordert, da das Manometer meistens infolge geringer Temperaturänderungen langsam wanderte und so auf möglichst rasche Messung Wert gelegt werden mußte. Der Magnetstrom wurde daher mit einem Präzisionsamperemeter kontrolliert und konstant gehalten. Häufige Kontrollmessungen der Feldstärke zeigen, daß sie auch bei diesem Verfahren auf 0,1 Proz. zu garantieren ist. Bei allen Meßreihen, die die Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Drucke zum Gegenstand haben, muß auf konstante Temperaturdifferenz im Quarzrohr korrigiert werden. Die Temperatur des kalten Teiles des Quarzrohres T_2 blieb während einer Meßreihe hinreichend konstant, die Temperatur T des geheizten Teils war kleinen Schwankungen unterworfen. Soll sie auf die mittlere Temperatur T_1 korrigiert werden, so beträgt die Korrektion in Millimeterausschlag bei einem Gesamtausschlag von e Millimeter für diamagnetische Gase

$$\Delta e = - e \frac{(T - T_1) T_2}{T_1 (T_1 - T_2)}$$

und für paramagnetische Gase

$$\Delta e = - e \frac{(T - T_1) T_2^2}{T_1 (T_1^2 - T_2^2)}$$

unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung von $T - T_1$.

Ergebnisse

Paramagnetische Gase

Sauerstoff wurde elektrolytisch aus reiner Natronlauge mit reinen Nickelelektroden hergestellt und mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Mit diesem Gas wurde die Apparatur mehrmals gespült.

Tab. 3 (Fig. 10) gibt eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs. T_1 und T_2 bedeuten die absoluten Temperaturen der beiden Teile BA und BC des Quarzrohres (Fig. 1). T_2 blieb auf Zimmertemperatur, T_1 wurde stufenweise erhöht. e (korr.) bedeutet den korrigierten Ausschlag des Manometers bei Erregung des Magnetfeldes, E die Empfindlichkeit des Manometers, Δp die Druckdifferenz in Dyn pro cm². Die Überschriften der

Tabelle 3

Sauerstoff, Temperaturabhängigkeit
$p = 710$ mm Hg. Magnetfeld 6774 Gauss

T_1	T_2	ϑ korr.	E	Δp	$\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta p \cdot 10^{-3}}{\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}}$	Fehler in %
305,6	291,0	33,5	0,00834	0,279	1,101	2538	+ 0,43
345,5	291,3	105,4	0,00837	0,882	3,403	2592	− 1,77
409	291,7	174,5	0,00840	1,466	5,774	2540	+ 0,35
521,8	294,0	237,7	0,00844	2,006	7,896	2540	+ 0,35
						Mittel 2549	± 0,88

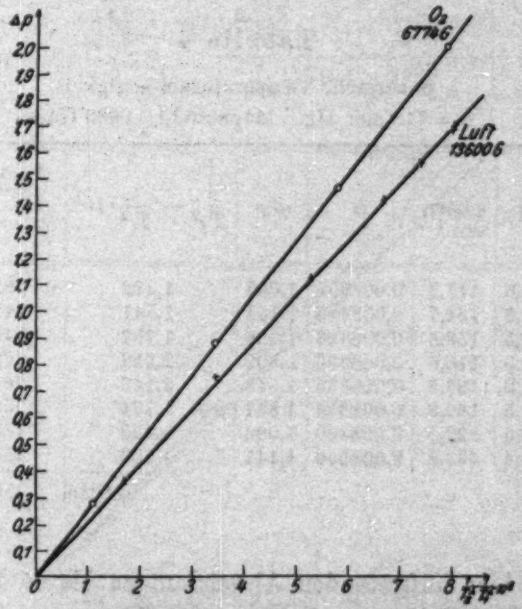


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit von Sauerstoff und Luft

anderen Rubriken sind selbstverständlich. Das Resultat dieser Messung ist die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes für Sauerstoff. Die merklich größere Abweichung in der zweiten Meßreihe dürfte auf einen Ablesungsfehler zurückzuführen sein (sie entspräche einem Fehler der Temperatur von 1°).

Der zur Berechnung der Fehler gebildete Mittelwert von $\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2^2}-\frac{1}{T_1^2}}$ wurde als $\frac{\Sigma \Delta p}{\Sigma \frac{1}{T_2^2}-\frac{1}{T_1^2}}$ erhalten, so daß das Gewicht der Einzelmessung proportional Δp gesetzt ist.

Da diese Art der Messung der Temperaturabhängigkeit bei höheren Werten von T sehr ungenau wird (der Ausdruck $\frac{1}{T_2^2}-\frac{1}{T_1^2}$ ändert sich nur noch sehr wenig mit steigendem T_1), wurde in einer zweiten Messung T_1 *und* T_2 erhöht. Als Temperatur zur Bestimmung der Empfindlichkeit aus Fig. 8 wurde das Mittel aus T_1 und T_2 genommen. Tab. 4 gibt die Resultate.

Tabelle 4

Sauerstoff, Temperaturabhängigkeit
$p = 713$ mm Hg. Magnetfeld 11660 Gauss

T_1	T_2	ε korr.	E	Δp	$\frac{1}{T_2^2}-\frac{1}{T_1^2}\cdot 10^6$	$\frac{\Delta p \cdot 10^{-2}}{\frac{1}{T_2^2}-\frac{1}{T_1^2}}$	Fehler in %
510,2	438,5	117,2	0,008555	1,008	1,332	7526	+ 0,53
489,2	385,6	134,7	0,008495	1,144	1,541	7424	+ 1,88
376,9	336,5	158,6	0,008426	1,336	1,792	7458	+ 1,43
327,0	292,3	216,5	0,008355	1,809	2,352	7690	− 1,64
293,0	324,0	196,6	0,008355	1,643	2,146	7655	− 1,18
327,9	364,5	160,8	0,008378	1,347	1,774	7594	− 0,37
384,3	432,5	129,5	0,008400	1,088	1,425	7633	− 0,89
431,8	509,4	133,8	0,008560	1,141	1,509	7558	+ 0,11
					Mittel	7566	± 1,17

Die hier auftretenden Abweichungen bis zu 2 Proz. sind auf zufällige Fehler, z. B. ungenaue Temperaturbestimmung, zurückzuführen; ein systematischer Gang von $\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2^2}-\frac{1}{T_1^2}}$ mit T_1 und T_2 existiert nicht. Das Curiesche Gesetz und damit die Grundlage der Gleichung (6) kann somit in diesen Grenzen als richtig angenommen werden.

Die Abhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs vom Druck ist in Tab. 5 (Fig. 11) gegeben.

Tabelle 5

Sauerstoff, Druckabhängigkeit
Magnetfeld 5740 Gauss. Empfindlichkeit 0,008440
$T_1 = 498{,}8°$, $T_2 = 293{,}6°$

p mm Hg	e korr.	Δp	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^6$	Fehler in %
712	162,8	1,374	1930	− 0,2
639	145,5	1,228	1922	+ 0,2
571	129,1	1,090	1909	+ 0,9
493,5	112,0	0,945	1915	+ 0,6
426	97,9	0,826	1938	− 0,6
350	80,3	0,678	1936	− 0,5
268	61,2	0,517	1928	− 0,1
183	42,1	0,355	1942	− 0,8
89	20,3	0,171	1925	+ 0,1
65	14,1	0,119	1835	+ 4,7
713	163,8	1,388	1939	− 0,7
		Mittel	1926	± 0,54

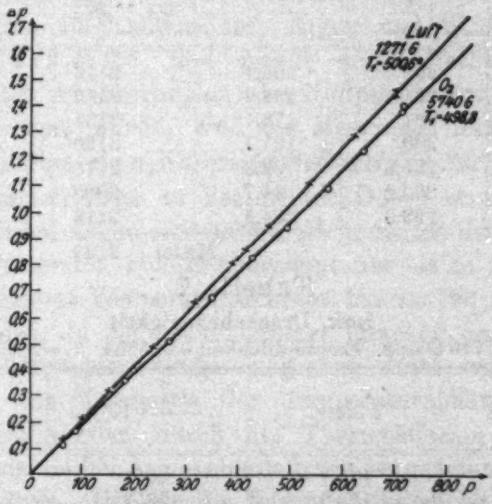


Fig. 11. Druckabhängigkeit von Sauerstoff und Luft

Der Mittelwert ist wieder als $\Sigma \Delta p / \Sigma p$ berechnet. Mit Ausnahme des Wertes bei 65 mm Hg, der des kleinsten Ausschlages wegen am unsichersten ist, erreicht die Abweichung von der strengen Proportionalität nirgends 1 Proz. Die Differenz der Suszeptibilitäten, und damit nach Gleichung (6) die Volumsuszeptibilität, ist demnach proportional dem Druck.

Luft wurde durch Natronlauge, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. Die in gleicher Weise wie bei Sauerstoff erhaltenen und dargestellten Werte der Tab. 6 (Fig. 10) und Tab. 7 (Fig. 11) geben Temperatur- und Druckabhängigkeit wieder. Die Abweichungen bei beiden Meßreihen sind etwa ebenso groß wie bei den Sauerstoffmessungen. Der Einfluß des Stickstoffs, der sich in Tab. 6 hätte zeigen müssen, wird noch durch die Meßfehler verdeckt. Das Ergebnis der Luftmessungen ist also das gleiche wie das der Sauerstoffmessungen: *Gültigkeit des Curieschen Gesetzes und Druckunabhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität.*

Tabelle 6

Luft, Temperaturabhängigkeit. $p = 702$ mm Hg. Magnetfeld 13640 Gauss

T_1	T_2	σ korr.	$\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}} \cdot 10^{-2}$	Fehler in %
518,6	292	205,1	2116	+ 0,3
474,5	291	188,9	2112	+ 0,5
440,8	291	173,1	2133	− 0,5
389,3	290	137,7	2130	− 0,3
344,0	289,8	92,3	2178	− 2,6
313,0	289,2	44,7	2080	+ 2,0
517,8	292,0	204,5	2113	+ 0,5
			Mittel 2123	± 0,93

Tabelle 7

Luft, Druckabhängigkeit

Magnetfeld 12710 Gauss. Empfindlichkeit 0,008254. $T_1 = 500{,}6°$, $T_2 = 290{,}9°$

p mm Hg	σ korr.	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^6$	Fehler in %
703	174,7	2051	+ 0,5
621,5	155,0	2059	+ 0,1
535,8	133,5	2057	+ 0,2
458,8	114,9	2068	− 0,3
388	97,4	2073	− 0,5
315,8	79,7	2083	− 1,02
235,8	59,4	2081	− 0,9
152,4	38,4	2082	− 1,0
64,7	16,2	2073	− 0,5
102,5	25,7	2070	− 0,4
414,8	103,7	2063	− 0,05
703	174,3	2047	+ 0,7
		Mittel 2062	± 0,60

Diamagnetische Gase

Bei der Untersuchung der diamagnetischen Gase trat ein Nebeneffekt auf, welcher bei der sehr viel größeren Empfindlichkeit des Manometers sich bemerkbar machte. Man beobachtete bei abnehmendem Drucke und konstanter Temperaturdifferenz im Quarzrohr ohne Magnetfeld eine Nullpunktsverschiebung, die ungefähr umgekehrt proportional dem Drucke war. Als Ursache wurde die von Knudsen[1]) als „thermischer Molekulardruck der Gase" bezeichnete Druckdifferenz erkannt, die in engen Röhren mit Temperaturgefälle zwischen heißen und kalten Teilen besteht. Da dieser thermische Molekulardruck von dem Durchmesser der Röhre abhängt, ist er bei der verwendeten Anordnung auf beiden Seiten des geheizten Rohres verschieden, weil dieses auf der einen Seite verjüngt war, somit eine nicht kompensierte Wirkung auf das Manometer eintreten mußte. Nach Knudsen verhält sich diese Thermoeffusion in Kohlensäure, Argon und Wasserstoff ungefähr wie 1:2,4:6,6, und gerade dieses Verhältnis ergab sich mit großer Annäherung aus den Nullpunktsverschiebungen.[2]) Wie oben betont wurde, sind die Messungen dann unsicher, wenn sich infolge einer Nullpunktsverlagerung der Flügel weit aus der Symmetrielage zu den beiden Düsen verschoben hat. Daher treten bei Argon ziemliche Unsicherheiten der Korrektion ein. Bei Wasserstoff konnte überhaupt nur bis zu 240 mm Hg bzw. bei kleinerer Temperaturdifferenz bis zu 150 mm Hg gemessen werden, da bei noch kleineren Drucken der Nullpunkt wegen der Thermoströmungsverlagerung nicht mehr auf der Skala lag. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität werden durch die Thermoeffusion wenig beeinflußt, wenn sie bei Atmosphärendruck vorgenommen werden.

Kohlensäure. Die für die folgenden Versuche verwendete Kohlensäure wurde in einem Kippschen Apparat aus Marmor und reiner Salzsäure entwickelt und durch Vorlagen mit Natriumbicarbonat, rotglühenden Kupferdrehspänen, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd geleitet. Die so erhaltene

---

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 31. S. 227. 1910; 33. S. 1435. 1910.

2) Es wird im hiesigen Institut zurzeit versucht, die Erscheinung der Thermoeffusion mit dem Strömungsmanometer zu untersuchen.

Kohlensäure ergab bei mehrmaligem Einfüllen stets dieselben Werte. Die folgenden beiden Tabb. 8 (Fig. 12) und 9 (Fig. 13) enthalten die bei der Bestimmung der Abhängigkeit von Temperatur bzw. Druck erhaltenen Werte. Die in ihnen benutzten Bezeichnungen sind dieselben wie früher.

Tabelle 8

Kohlensäure, Temperaturabhängigkeit
p = 705 mm Hg. Magnetfeld 20 700 Gauss

T_1	T_2	e korr.	$\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}}$	Fehler in %
539,7	289,6	76,2	50,4	− 1,8
478,9	289,0	68,6	52,4	+ 2,1
436,9	288,3	57,7	51,1	− 0,4
386,0	288,0	43,7	51,7	+ 0,8
343,8	287,6	28,7	52,1	+ 1,6
314,5	287,6	15,5	53,6	+ 4,5
403,0	288,0	48,5	50,9	− 0,8
538,8	289,6	76,3	50,6	− 1,4
–		Mittel	51,3	± 1,7

Tabelle 9

Kohlensäure, Druckabhängigkeit
Magnetfeld 20 700 Gauss, Empfindlichkeit 0,00104, T_1 = 498,8, T_2 = 289,3

p mm Hg	e korr.	$\Delta p/p \cdot 10^7$	Fehler in %
702,3	68,6	1016	+ 0,7
641	63,2	1024	− 0,1
597	58,8	1025	− 0,2
547,5	53,9	1024	− 0,1
502	49,5	1025	− 0,2
448	44,6	1036	− 1,3
399,5	39,5	1028	− 0,5
350,5	34,5	1023	0
303	29,6	1017	+ 0,6
255	25,0	1019	+ 0,4
208,8	20,3	1010	+ 1,3
151	15,2	1046	− 2,2
100,5	9,5	985	+ 3,7
65,5	6,5	1038	− 1,5
405	39,9	1024	− 0,1
640	62,6	1018	+ 0,5
700	68,5	1018	+ 0,5
		Mittel 1023	± 0,77

Nach Tab. 8 ist die Suszeptibilität der Kohlensäure unabhängig von der Temperatur. Die größte Abweichung von

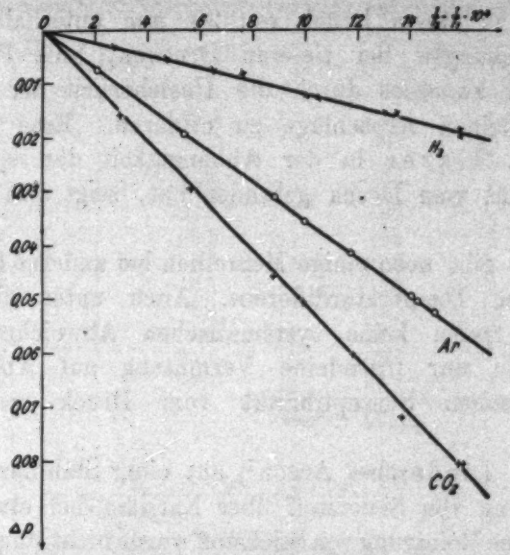


Fig. 12. Temperaturabhängigkeit von Ar, H_2, CO_2

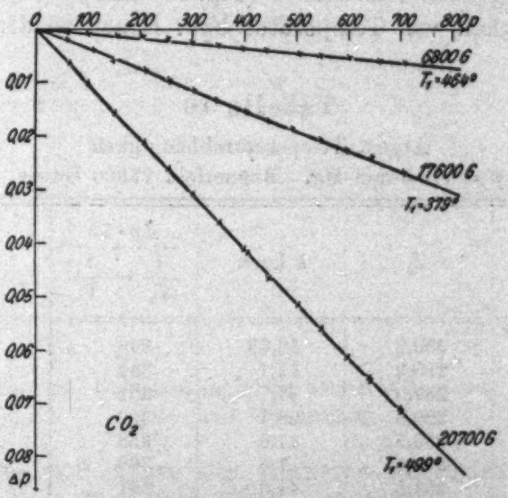


Fig. 13. Druckabhängigkeit von Kohlensäure

der Proportionalität von 4,5 Proz. kann einem Ablesefehler am Manometer von 0,6 Skalenteilen zugeschrieben werden, wie

er infolge der Nullpunktswanderung leicht möglich ist. Wie die letzte Spalte der Tab. 9 zeigt, bleiben die Abweichungen der Suszeptibilitätsdifferenz von der Proportionalität mit dem Druck bis zu einem Druck von 200 mm unterhalb 1 Proz. Die Abweichungen bei tieferen Drucken, teils Plus, teils Minus, sind zwanglos durch die Unsicherheit der Ablesung der sehr kleinen Ausschläge zu erklären. Eine Anomalie, wie sie A. Glaser in der Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität vom Druck gefunden hat, zeigt sich in keiner Weise.

Fig. 13 gibt noch einige Meßreihen bei anderer Feldstärke und anderer Temperaturdifferenz. Auch unter diesen Bedingungen treten keine systematischen Abweichungen ein, welche auch nur irgendeine Vermutung auf Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität vom Druck rechtfertigen könnten.

Argon. Lindesches Argon[1]) aus einer Stahlflasche wurde zur Reinigung von Sauerstoff über Natrium bei etwa 700° C geleitet. Eine Reinigung von Stickstoff wurde nicht vorgenommen, da sein Einfluß unter der Meßfehlergrenze liegt.

Die folgenden Tabellen 10 (Fig. 12) und 11 (Fig. 14) geben die Ahängigkeit von Temperatur bzw. Druck wieder.

Tabelle 10

Argon, Temperaturabhängigkeit
p = 712,5 mm Hg. Magnetfeld 17500 Gauss

T_1	T_2	ε korr.	$\frac{\Delta p \cdot 10}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$	Fehler in %
513,4	290,3	46,65	349	+ 0,9
496,3	290,3	45,1	352	− 0,1
438,0	289,0	37,7	352	− 0,1
388,8	289,3	28,1	350	+ 0,5
343,0	289,5	17,6	358	− 1,7
308	289,5	7,0	368	− 4,6
497	291,5	44,3	351	+ 0,2
		Mittel	351,7	± 1,0

1) Das Institut ist Hrn. Dr. Pollitzer für die Überlassung der Argonbombe zu großem Dank verpflichtet.

Tabelle 11

Argon, Druckabhängigkeit

Magnetfeld 17250 Gauss. Empfindlichkeit 0,001119, $T_1 = 509{,}9$, $T_2 = 291{,}2$

p mm Hg	e korr.	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^7$	Fehler in %
716,5	44,4	694	− 0,7
635	38,7	682	+ 1,0
554	34,5	696	− 1,0
476	29,2	686	+ 0,4
399	24,8	682	+ 1,0
324	20,2	698	− 1,3
245,5	15,1	689	0
168,5	10,7	710	− 3,0
99	6,4	723	− 4,9
67	4,0	669	+ 2,9
349	21,8	699	− 1,4
712	42,7	672	+ 2,5
		Mittel 688,6	± 1,6

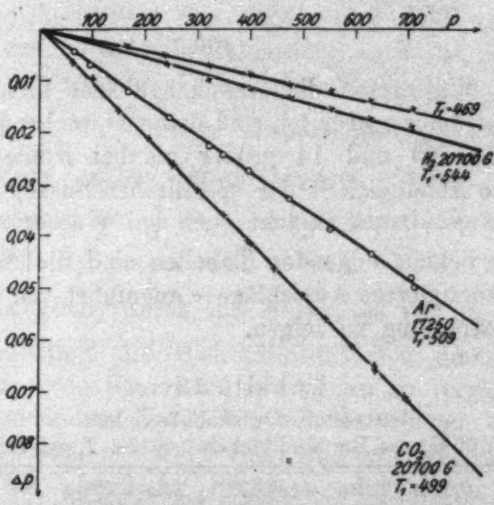


Fig. 14. Druckabhängigkeit von Kohlensäure, Argon und Wasserstoff

Die Fehler sind wegen der stärkeren Thermoeffusion in den beiden obigen Tabellen größer als bei den Messungen mit Kohlensäure. Eine Abhängigkeit vom Druck besteht nicht.

Wasserstoff. Verwendet wurde elektrolytisch entwickelter Wasserstoff, der von Sauerstoff und Wasserdampf mit rot-

glühendem Kupfer, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd gereinigt wurde.

Tabelle 12

Wasserstoff, Temperaturabhängigkeit
$p = 713$ mm Hg. Magnetfeld 20700 Gauss

T_1	T_2	e korr.	$\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}} \cdot 10$	Fehler in %
540	289,8	15,2	121	− 1,4
465	289,2	12,7	119	+ 0,4
413	288,2	10,8	123	− 2,9
368	287,5	7,1	108	+ 9,2
332	287,1	4,7	113	+ 5,0
310,5	286,7	3,15	132	− 10,5
310,5	286,7	3,2	135	− 13,6
353	287,1	6,6	117	+ 17,6
405	287,8	10,5	128	− 3,1
474	289,2	12,8	116	+ 2,9
540	289,8	15,0	119	0
			Mittel 119,1	± 5,4

Da bei Wasserstoff die Ausschläge sehr klein sind und die Thermoströmung groß ist, sind dementsprechend die Fehler in Tabelle 12, 13 und 14 größer als bei Kohlensäure und Argon. Eine Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität von Temperatur und Druck besteht auch bei Wasserstoff nicht.

In den beiden folgenden Tabellen sind die Nullpunkte s und die unkorrigierten Ausschläge e angeführt, um den Einfluß der Thermoströmung zu zeigen.

Tabelle 13

Wasserstoff, Druckabhängigkeit
Magnetfeld 20700 Gauss. Empfindlichkeit 0,00128. $T_1 = 544°$, $T_2 = 288{,}7°$

p	s	e	e korr.	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^7$	Fehler in %
709	357	15,4	14,7	265	+ 5,9
630	337	13,9	13,4	273	+ 2,8
555	315	13,4	12,1	279	+ 0,4
478	285	11,7	10,3	276	+ 1,6
401	243	10,5	9,0	287	− 2,8
323	175	10,1	7,7	306	− 10,2
244	24,5	9,5	5,7	299	− 7,5
				Mittel 279,6	± 4,8

Tabelle 14

Wasserstoff, Druckabhängigkeit

Magnetfeld 20700 Gauss. Empfindlichkeit 0,00122. $T_1 = 468{,}7°$, $T_2 = 288{,}6°$.

p	s	e	e korr.	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^7$	Fehler in %
711	409	13,0	12,5	215	+ 0,9
632	399,2	11,8	11,2	216	+ 0,5
556	386	10,3	9,7	212	+ 2,8
477	368	9,4	8,8	224	− 3,2
400	343,6	7,7	7,1	218	− 0,5
323,5	307	6,4	5,8	220	− 1,4
238	232	5,2	4,4	227	− 4,6
165	81	4,7	2,8	206	+ 5,1
			Mittel	217,3	± 2,3

Mischungen para- und diamagnetischer Gase

Bei den Versuchen mit Mischungen von Kohlensäure, Argon und Wasserstoff mit Sauerstoff wurde vor allem die Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen und mit Kohlensäure auch die Abhängigkeit vom Druck untersucht. Nach Gleichung (9) ist Δp weder proportional $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ noch proportional $\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}$. Es kann sich daher keine Gerade ergeben, wenn, wie in der Fig. 15 geschehen ist, $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ als Abszisse aufgetragen wird. Dagegen muß Δp proportional p sein. Nach Gleichung (9) scheint es möglich, durch die Messungen von $\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}$ und der Konzentration die Suszeptibilität des diamagnetischen Gases mit der von Sauerstoff sehr genau zu vergleichen, aber wie bei allen andern Versuchen mit Mischungen bildet dabei die teilweise Entmischung der Gase eine sehr erhebliche Fehlerquelle. Durch chemische Prozesse oder durch Diffusionserscheinungen ändert sich die Konzentration des Sauerstoffs auf der heißen Seite, wie der folgende Versuch zeigt. Nachdem das Quarzrohr einige Zeit geheizt war, wurde der durch das Magnetfeld hervorgerufene Ausschlag abgelesen, darauf kurze Zeit der Druck auf 100 mm Hg erniedrigt, und, nachdem er wieder auf 760 mm Hg gesteigert worden war, die Änderung des Ausschlags mit der Zeit beobachtet.

Das Gemisch war diamagnetisch. Durch die Druck-

änderung, die die Gase wieder vermischte, hatte sich die Konzentration des Sauerstoffs auf der heißen Seite gegenüber der kalten vermindert.

Tabelle 15

Mischung von Kohlensäure mit 3,25 ‰ Sauerstoff
$T_1 = 512°$, $T_2 = 287{,}8°$

vor Mischung		16,1	Skalenteile
nach Mischung	1,5 Min.	13,7	„
	3 „	14,5	„
	6 „	14,4	„
	10 „	14,8	„
	21 „	15,1	„

Die Entmischung ist der Grund dafür, daß in Tab. 16 und Fig. 15 die Ausschläge bei den Messungen mit fallender Temperatur nicht gleich sind denen unter denselben Bedingungen mit steigender Temperatur erhaltenen, da die Entmischung im ersten Fall weiter vorgeschritten ist als im zweiten.

Für die Berechnung des Verhältnisses der Suszeptibilitäten wurden aus der bei steigender Temperatur erhaltenen Kurve die Temperaturen entnommen, für die $\Delta p = 0$ ist. Auf große Genauigkeit können die so erhaltenen Werte keinen Anspruch erheben. Die spezifische Suszeptibilität selbst wurde mit dem von Bauer und Piccard[1]) angegebenen Wert der Curieschen Konstante des Sauerstoffs: $C = 0{,}03158$ berechnet.

Als Beispiel seien nur die Messungen an Kohlensäure in Tab. 16 und 17 (Fig. 15 und 16) angeführt, da sich bei Argon und Wasserstoff ein entsprechender Verlauf der Kurven ergeben hat. In Fig. 15 sind Meßreihen mit verschiedener Konzentration eingezeichnet.

Tabelle 16

Mischung von Kohlensäure mit 3,78 ‰ Sauerstoff, Temperaturabhängigkeit. $p = 709$ mm Hg. Magnetfeld 20700 Gauss.

T_1	T_2	e	T_1	T_2	e
548	289,8	−10	313	288	+ 1,3
479	289,1	− 6,9	341	288	+ 1,8
438	288,5	− 3,4	385	288,3	+ 0,5
386	288,2	0	437	288,8	− 2,5
342	287,9	+ 1,2	498	289,4	− 5,3
314	287,9	+ 1,0	549	290,1	− 9,2

1) E. Bauer u. A. Piccard, a. a. O.

Tabelle 17

Mischung von Kohlensäure mit 3,78 ‰ Sauerstoff, Druckabhängigkeit. Magnetfeld 20 700 Gauss, Empfindlichkeit 0,00104. $T_1 = 490^0$, $T_2 = 297{,}8^0$.

p	e	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^8$	Fehler in %
709	5,4	790	− 1,2
633	4,8	790	− 1,2
557	3,7	667	+14,5
477	3,7	808	− 3,5
400	3,1	800	− 2,4
322	2,4	777	+ 0,5
247	1,8	770	+ 1,4
169	1,4	888	−14,0
105	0,8	760	+ 2,7
69	0,6	868	−11,1
		Mittel 780,9	± 6,6

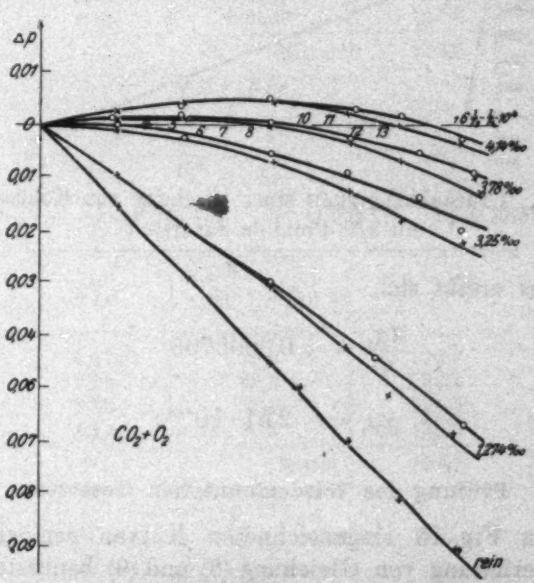


Fig. 15. Temperaturabhängigkeit von Mischungen von Kohlensäure mit Sauerstoff

Die zweite Hälfte der Tab. 16 ergibt als Temperaturen, für die $\Delta p = 0$ ist:

$$T_1 = 395^0, \quad T_2 = 288{,}4^0 .$$

Damit wird

$$\frac{\chi_{CO_2}}{C} = -0{,}0000164$$

und

$$\chi_{CO_2} = -0{,}518 \cdot 10^{-6}.$$

Für Argon war bei einem Mischungsverhältnis von $k = 3{,}15\ ‰$ $\Delta p = 0$ für $T_1 = 364°$, $T_2 = 291°$.

Damit wird

$$\frac{\chi_{Ar}}{C} = -\ 0{,}0000158,$$

daraus

$$\chi_{Ar} = -\ 0{,}483 \cdot 10^{-6}.$$

Für Wasserstoff ergab sich $\Delta p = 0$ bei $k = 0{,}87\ ‰$ und $T_1 = 440{,}4°$, $T_2 = 287{,}5°$.

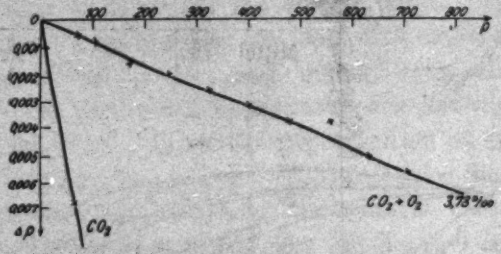


Fig. 16. Druckabhängigkeit einer Mischung von Kohlensäure mit 3,78 Promille Sauerstoff

Daraus ergibt sich

$$\frac{\chi_{H_2}}{C} = -\ 0{,}0000796$$

und

$$\chi_{H_2} = -\ 2{,}51 \cdot 10^{-6}.$$

Prüfung des Wiedemannschen Gesetzes

Die in Fig. 15 eingezeichneten Kurven ermöglichen es, das zur Herleitung von Gleichung (8) und (9) benützte Wiedemannsche Mischungsgesetz experimentell zu prüfen. Ist bei einem bestimmten Wert von $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ Δp_0 die mit reiner Kohlensäure, Δp die mit dem Gemisch unter denselben Bedingungen erhaltene Druckdifferenz, so wäre $\Delta p - \Delta p_0$ die Druckdifferenz, die der Sauerstoff allein ergeben würde. Ist k das Mischungsverhältnis, so muß, wenn das Wiedemannsche Gesetz richtig ist, nach den Resultaten bei Sauerstoff $\Delta p - \Delta p_0$

proportional k oder $\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}$ konstant und für verschiedene Temperaturen $\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}$ proportional $\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}$ sein.

Die in Tab. 18 enthaltenen Werte sind Fig. 15 entnommen.

Tabelle 18

Mischungen von Kohlensäure und Sauerstoff
Wiedemannsches Mischungsgesetz

$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = 0{,}0009, \quad T_1 = 390{,}5°, \quad T_2 = 289°$

k %	$\Delta p - \Delta p_0$	$\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}$
1,274	0,0142	111,7
3,25	0,0401	123,3
3,78	0,0463	122,5
4,14	0,0509	122,9
	Mittel[1]:	122,9

$$\frac{\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}}{\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}} = 2274$$

$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = 0{,}0016, \quad T_1 = 538°, \quad T_2 = 289°$

k %	$\Delta p - \Delta p_0$	$\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}$
1,274	25,0	196,2
3,25	62,8	193,2
3,78	72,8	193,0
4,14	80,0	192,5
	Mittel[1]:	192,9

$$\frac{\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}}{\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}} = 2270$$

Absolutwerte

Zur Begründung der Brauchbarkeit der Methode werden in diesem Abschnitt die nach Gleichung (5) bzw. (6) berechneten Werte der spezifischen Suszeptibilität angeführt.

1) Der erste Wert wurde für das Mittel nicht benutzt, da er als Differenz zweier wenig verschiedener Ausschläge naturgemäß unsicher ist.

Sauerstoff: $C = 0{,}03060$

$\chi_{20^\circ} = 104{,}4 \cdot 10^{-6}$

Luft: $\chi_{20^\circ} = 24{,}16 \cdot 10^{-6}$

Kohlensäure: $\chi = -\ 0{,}474 \cdot 10^{-6}$

Argon: $\chi = -\ 0{,}504 \cdot 10^{-6}$

Wasserstoff: $\chi = -\ 2{,}52 \cdot 10^{-6}$

An diesen Werten sind sämtliche Korrektionen angebracht. Sie betragen bei Sauerstoff und Luft 1,5 Proz., bei Argon und Kohlensäure etwa 1 Proz. Bei Luft ist außerdem die durch den Stickstoff bedingte Abweichung vom Curieschen Gesetz von 0,4 Proz. berücksichtigt. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Sauerstoff und Luft unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen 1,5 Proz., für Kohlensäure und Argon 3 Proz. Bei Wasserstoff war bis jetzt aus dem früher[1]) angegebenen Grunde eine genaue Eichung nicht möglich. Der obige Wasserstoffwert wird daher mit allem Vorbehalt wiedergegeben. Die einseitigen Fehler wurden bisher nur in beschränktem Umfang untersucht. Die angegebenen Werte sind daher nicht als endgültig anzusehen.

In Tab. 19 sind die obigen Werte mit den aus den Mischungen erhaltenen und den Meßergebnissen von Také Soné und Wills und Hector eingetragen.

Tabelle 19

Ergebnisse

	Absolutwert	Aus Mischung mit Sauerstoff	Také Soné	Wills und Hector
Sauerstoff	$104{,}4 \cdot 10^{-6}$		$104{,}1 \cdot 10^{-6}$	$108{,}7 \cdot 10^{-6}$
Luft	$24{,}1_6 \cdot 10^{-6}$		$23{,}8_3 \cdot 10^{-6}$	
Kohlensäure	$-0{,}47_4 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}52 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}42_3 \cdot 10^{-6}$	
Argon	$-0{,}50_4 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}48 \cdot 10^{-6}$	$(-5{,}8_6 \cdot 10^{-6})^2)$	$-0{,}45_3 \cdot 10^{-6}$
Wasserstoff	$-2{,}5_3 \cdot 10^{-6}$	$-2{,}5_1 \cdot 10^{-6}$	$-1{,}98_2 \cdot 10^{-6}$	$-1{,}98 \cdot 10^{-6}$

Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wurde für Sauerstoff zwischen 0° und 250° das Curiesche Gesetz, für Kohlensäure und Argon (für Wasserstoff mit geringerer Genauigkeit) in dem-

1) Vgl. oben S. 289.

2) Dieser Wert ist indirekt aus der Differenz seiner Messungen an atmosphärischem und chemisch hergestelltem Stickstoff erhalten.

selben Temperaturbereich die Konstanz der spezifischen Suszeptibilität bei einer Meßgenauigkeit von 2 Proz. nachgewiesen.

2. Die durch Temperaturdifferenz in einem Gas erzeugte Differenz der Volumsuszeptibilität erwies sich bei allen untersuchten Gasen zwischen 60 und 720 mm Hg innerhalb der Meßgenauigkeit (bei Drucken über 300 mm Hg 1 Proz., bei tieferen entsprechend weniger) proportional dem Druck. *Eine Anomalie bei diamagnetischen Gasen, wie sie A. Glaser gefunden hat, konnte nicht nachgewiesen werden.*

3. Das Wiedemannsche Mischungsgesetz erwies sich bei Gasen als gültig.

4. Die Übereinstimmung der in Tab. 19 zusammengestellten vorläufigen Werte der spezifischen Suszeptibilität mit denen von Také Soné und Wills und Hector ist befriedigend. Sie zeigt, daß die verwendete Methode zu einwandfreien Resultaten führt.

Es soll versucht werden, die Meßbereiche zu erweitern und die Fehlerquellen möglichst zu beseitigen, um bei der Temperaturabhängigkeit eventuelle kleine Abweichungen feststellen zu können und genaue absolute Werte der Suszeptibilität zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. W. Gerlach, der mich auf dieses Arbeitsgebiet hingewiesen hat, bin ich zum aufrichtigsten Dank verpflichtet für das lebhafte Interesse, das er stets meinen Untersuchungen entgegengebracht hat. Die Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft, insbesondere der Elektrophysikausschuß, hat Hrn. Prof. Gerlach dankenswerterweise reichliche Mittel zur Verfügung gestellt, die die Durchführung der Arbeit ermöglichten.

Tübingen, Physikal. Institut im Juni 1926.

(Eingegangen 6. Juli 1926)

3. *Die Größenverteilung von Ionen in Gasen;* *von W. Busse*

Die Untersuchung der auf verschiedenste Weise erzeugten Größen von Ionen in Gasen hat ergeben, daß im allgemeinen nicht einheitliche Größen vorliegen. Sie verteilen sich vielmehr über ausgedehnte Bereiche, so daß neben solchen von fast Molekülgröße Ionen vorhanden sind, die sich nahezu ins Gebiet der mikroskopischen Sichtbarkeit erstrecken. Innerhalb dieser Grenzen wären alle möglichen Größen als existenzfähig anzunehmen.

Neuerdings liegen jedoch experimentelle Ergebnisse vor, die darauf hinzudeuten scheinen, daß bestimmte Größen in bevorzugter Weise zur Ausbildung gelangen. So versuchten besonders I. I. Nolan und Mitarbeiter den experimentellen Nachweis zu bringen, daß konstante, mit der Zeit unveränderliche Gruppen von Größen *unabhängig von der Art der Ionisation* vorhanden seien. Dies würde auf einen allgemeinen Zug in der Ausbildung der Ionen hindeuten, der der Verfolgung wert wäre. Die experimentellen Daten berichten von Gruppen, deren Beweglichkeiten annähernd nach einer geometrischen Reihe mit dem Quotient 2 angeordnet sind. Derartige Unterschiede sind mit den gebräuchlichen experimentellen Methoden noch gut ermittelbar.[1])

1) Bei Ionen, die nahe an Molekülgröße heranreichen, wird schon geringe Zunahme der Molekülzahl sichtbar. Bei genügend feinem Auflösungsvermögen könnten auch Ionen, bestehend aus je 1, 2, 3 usw. Molekülen, gesondert beobachtet werden. Von der experimentellen Verwirklichung dieses Falles ist aber bisher nichts sicheres bekannt. Er sei von dem im vorliegenden benutzten Gruppenbegriff ausdrücklich ausgeschlossen. W. B. Haines (Phil. Mag. **31**. S. 339. 1916) diskutiert seine Ergebnisse im Sinne der Anlagerung einzelner Moleküle. Doch sie werden von Kia Lok Yen (Phys. Rev. **11**. S. 327. 1918) angefochten. Vgl. aber die folgende Arbeit des Verf.s in diesen Annalen, in welcher Ionengrößen, teilweise monokular und *voneinander unterschieden um einzelne Moleküle*, nachgewiesen werden.

Leider aber lassen die Arbeiten, die die Auffassung von gesonderten Gruppen vertreten, die in diesem Falle besonders erforderliche Sorgfalt in experimenteller Hinsicht vermissen. In Betracht der Tatsache, daß eine sichere Entscheidung der einmal angeregten Frage in jedem Falle wertvoll ist, wird im folgenden nochmals eine sorgfältige Prüfung bei verschiedenen Erzeugungsweisen in Luft vorgenommen, soweit nicht bereits ein endgültiger Entscheid vorliegt. Das Ergebnis ist auch für andere Gase gültig.

Im wesentlichen wird der Nachweis geführt, daß ein *stufenweiser Aufbau der Ionengrößen im oben erklärten Sinne nicht vorhanden ist.*

I. Wasserfallelektrische Erzeugung der Ionen

Es wurde nachgewiesen[1]), daß ein entsprechend den Erzeugungsbedingungen begrenzter kontinuierlicher Bereich von Ionengrößen bei reinem Wasser vorliegt, innerhalb dessen irgendeine Größe in überwiegendem Maße nicht hervortritt. Mit Rücksicht auf unsere Kenntnis über die elektrische Doppelschicht an Flüssigkeitsoberflächen kann dieser Befund auch auf andere Flüssigkeiten, z. B. Alkohol ausgedehnt werden.

Trotzdem versucht P. J. Nolan auf Grund neuer experimenteller Daten mein Resultat zu widerlegen. Nähere Durchsicht der betreffenden Veröffentlichung[2]) zeigt jedoch, daß sie vielmehr geeignet ist, das Vorhandensein eines kontinuierlichen Größenbereichs erneut zu bestätigen.

Die dort mitgeteilten Kurven (Abszisse: Spannung am Doppelkondensator, dessen eine Elektrode zum Elektrometer führt, die andere ist geerdet; Ordinate: Skalenteile des Elektrometerausschlags) weisen sattelförmige Einschnitte auf, welche die Anwesenheit von Gruppen andeuten sollen, durchaus abweichend von meinen Messungen, die nicht im geringsten treppenförmige Absätze erkennen lassen, trotzdem das die ursprünglichen Größen verwischende Alter der Ionen bei Nolan 2 Sek., in meinen Versuchen 0,33 bis 0,25 Sek. betrug. Die von Nolan gewählte Versuchsanordnung klärt den Unterschied je-

---

1) W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 496. 1925; dort auch nähere Literaturangaben über die zu meinen Messungen im Gegensatz stehenden Abhandlungen von J. J. Nolan, P. J. Nolan und J. A. Mc Clelland.

2) P. J. Nolan, Phil. Mag. 1. S. 417. 1926.

doch ohne weiteres auf. Der elektrisch leitende, vermutlich metallische Zerstäuber wurde auf dieselbe Spannung geladen, welche jeweils an den Außenzylinder des Meßkondensators gelegt wurde. Somit erhält die sprühende Wasserlamelle an der Rohröffnung ein ständig steigendes Potential, welches gerade das Überwiegen der Ionen zur Folge hat, die an dem Innenstab des Kondensators entladen werden. Es wäre durchaus erforderlich gewesen, wie es in meinen Versuchen auch erfüllt war, die Sprühmündung gegen Aufladung und Influenz durch ein geerdetes Drahtnetz zu schützen.[1]) Die Eigenaufladung des Zerstäubers bedingt eine mit der Kondensatorspannung direkt proportional ansteigende, dem eigentlichen Wasserfallaffekt sich überlagernde, zusätzliche Ionenmenge. Die Nolans Arbeit entnommene Kurve *C* in Fig. 1 setzt sich daher zusammen aus der wasserfallelektrischen, allmähliche Krümmung aufweisenden Kurve *A* und einem vom Nullpunkte aus linear ansteigenden Linienzug *B*.

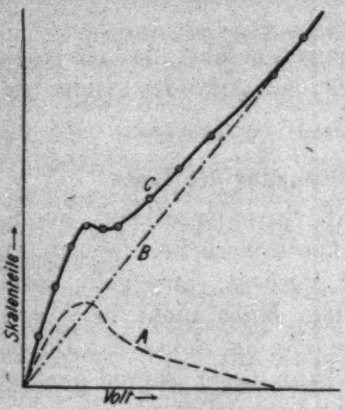


Fig. 1

Der ansteigende Ast der Kurve *C* läuft geradlinig auf den Anfangspunkt zu, was auch Nolan als auffällig bemerkt. Auf derartige Weise gelingt es allerdings leicht, gruppenähnliche Kurven aufzufinden, ohne daß aber das Vorhandensein diskreter Ionengrößen damit bewiesen wäre. Im Gegenteil, die richtige Deutung der fraglichen Kurven bestätigt nur das Fehlen besonderer Gruppen, wie die lediglich durch Wasserfalleffekt erzeugte, kontinuierlichen Bereich anzeigende Kurve *A* in Fig. 1 nach Abzug der Fälschung zeigt. Damit stimmt eine von Nolan

1) In wie hohem Maße elektrische Ladung der sprühenden Flüssigkeit eine völlige Fälschung der wasserfallelektrischen Ionenmenge hervorrufen kann, wird durch folgenden Versuch deutlich. Nähert man der Sprühmündung eine geriebene Siegellackstange, so entstehen infolge der influenzierten positiven Ladung hauptsächlich positive Ionen, während die erzeugten negativen Ionen durch Rekombination völlig unterdrückt werden. Das von Nolan eingeschlagene Verfahren läuft auf dasselbe hinaus.

mitgeteilte Kurve geradezu überein, die zweifellos ohne störende Ladung des Sprühers erhalten wurde und im deutlichen Gegensatz zu den übrigen Messungen scharfen Abfall bei höheren Spannungen von 20 Volt an aufwärts zeigt, während die fehlerhaften Kurven bis 650 Volt ansteigen.

Die Beobachtungen weisen, da die Luft mittels Ventilator aus dem Zimmer angesaugt wurde, kaum vermeidbare Schwankungen auf, die im geschlossenen Zerstäuber fortfallen.[1]) Es ist daher unberechtigt, in der Streuung der Messungen ausgeprägte Höckerbildung erkennen zu wollen.

Es ist auch bezeichnend, daß statt der früher[2]) bemerkten 12 Höcker (entsprechend 12 besonderen Ionengrößen) trotz der verfeinerten Messung sich nur noch 3 Höcker angeben lassen, von denen der erste und zweite dem eigentlichen wasserfallelektrischen Maximum der Kurve entsprechen, dessen zugehörige Beweglichkeiten entsprechend den Unterschieden hinsichtlich Ionenalter und Sauggeschwindigkeit zwischen 0,27 und 0,05 cm[3]) variieren, in guter Übereinstimmung mit meinen ebenfalls mit dem Doppelkondensator erhaltenen Werten von 0,3 cm bei dem Alter von 0,3 Sek., während die größten Ionen Beweglichkeiten von weniger als 0,04 cm aufweisen. Das Auftreten kleinerer, den mittleren Größen entsprechenden Beweglichkeiten bei Nolan ist in Betracht des 6fachen Alters, bei dem die kleinen Ionen durch Diffusion und Anlagerung stark zurücktreten, und infolge des größeren Durchmessers des Saugrohres, der das Absaugen der größeren Ionen begünstigt, durchaus verständlich. Das Auftreten eines dritten Höckers bei 650 Volt bedeutet, daß der erzeugten Tröpfchenzahl durch den mechanischen Vorgang des Zerstäubens eine obere Grenze gesetzt ist. Die danach berechnete Beweglichkeit von 0,01 cm reicht kaum heran an die bei intensivstem Zerstäuben erhaltenen Werte von 0,02—0,03 cm.[4])

Es sei noch kurz die Frage der Existenz von diskreten Ionengrößen bei Zerstäubung von Quecksilber erörtert, welche

---

1) Vgl. W. Busse, a. a. O. S. 503.

2) Proc. Roy. Soc. A. **33.** 1916; A. **94.** 1917.

3) Die im folgenden abgekürzte Benennung der Beweglichkeit „cm" bedeutet cm/sec pro Volt/cm.

4) Vgl. die Abnahme der Beweglichkeit mit wachsendem Luftdruck bei W. Busse, a. a. O. S. 507, Fig. 7.

nach J. A. Mc Clelland und P. J. Nolan[1]) ebenfalls anzunehmen wären. Es stehen mir einige von Hrn. Bühl[2]) mitgeteilte Daten zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle besonderer Dank ausgesprochen sei. Bei Zerstäuben von reinem Hg im geschlossenen Sprüher werden bei einer beförderten Luftmenge von 120 ccm/sec alle Ionen bei 100 Volt in Beckers Kondensator ($l = 10$ cm, $\ln r_a/r_i = 1{,}3$) entladen, entsprechend einem Größenbereich von 30 bis $150 \cdot 10^{-8}$ cm. Der Anstieg wurde von 5 zu 5 Volt gemessen, die einzelnen Beobachtungspunkte liegen mit so großer Annäherung auf einer glatten Kurve, daß *Gruppenbildung für ausgeschlossen zu halten ist*, wie die betreffenden in Bühls kürzlich veröffentlichter Arbeit enthaltenen Kurven (Fig. 2, S. 145 und Fig. 7, S. 155), auf die hier verwiesen sei, belegen.

Es bestätigt sich also der früher genügend begründete Schluß, daß im Fall wasserfallelektrischer Erzeugung gesonderte Größenklassen von Ionen nicht zur Ausbildung gelangen, sondern ein kontinuierlicher Größenbereich vorliegt, dessen Grenzen teils infolge der Natur der wasserfallelektrischen Doppelschicht und der Veränderlichkeit der erzeugten Ionengrößen, teils auch infolge der jeweiligen experimentellen Bedingungen mehr oder weniger variieren.

II. Ionisation durch Phosphor

J. A. Mc Clelland und P. J. Nolan[3]) kommen durch experimentelle Untersuchung der Größenverteilung der durch Phosphor erzeugten Ionen zu der Auffassung, daß beide Ionenarten gleiche, mit dem Alter unveränderliche Größen aufweisen. In feuchter und getrockneter Luft wurden größtenteils gemeinsame Gruppen konstatiert, 6 Klassen mit Beweglichkeiten zwischen 0,017 bis 0,00063 cm, in äußerst getrockneter Luft noch Werte zwischen 0,22 bis 0,028 cm, bei dem Alter von einigen Minuten noch solche bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ cm. Die Nachprüfung dieser Ergebnisse erschien mit Rücksicht auf die oben geäußerten Bedenken notwendig.

---

1) Proc. Roy. Irish. Acad. A. 33. 1916.

2) Alfons Bühl, Ann. d. Phys. 80. S. 137. 1926. Die komplizierten bei Hg vorliegenden wasserfallelektrischen Verhältnisse finden dort eingehende Behandlung.

3) J. A. Clelland und P. J. Nollan, Proc. Roy. Irish. Acad. A. 35. S. 1. 1919.

Methode der Messung mit dem Doppelkondensator. Zur Bestimmung der Beweglichkeit dient neben dem Wechselstromverfahren nach Rutherford vorwiegend der Zylinderkondensator mit zentral angeordnetem Innenstab, der zum Elektrometer führt. Die ionenhaltige Luft strömt mit konstanter Geschiwndigkeit durch das Feld. Die Stromspannungskurve ist bei kontinuierlicher Größenverteilung gekrümmt; bei Vorhandensein gesonderter Größen besteht sie aus aneinandergereihten Geradenstücken, die aber bei einer größeren Zahl von Gruppen nur bei genügender Meßgenauigkeit von einer gekrümmten Kurve zu unterscheiden sind.[1])

Demgegenüber besitzt der zuerst von Zeleny benutzte Kondensator mit Doppelelektroden, die geringen Abstand voneinander haben, größeres Auflösungsvermögen. Nur die eine Elektrode führt zum Elektrometer, während das elektrische Feld sich über beide Elektroden erstreckt.[2])

Eine einheitliche Ionengröße erzeugt einen Linienzug mit scharfer Spitze, wie Fig. 2 zeigt. Beträgt die Länge der isolierten Elektrode ein Drittel von der geerdeten, so ist $AB = {}^3/_4 AC$ in Fig. 2. Bei der Spannung C gelangen gerade keine Ionen mehr zum isolierten Innenstab. Die Bestimmung der kleinsten, in einem Größengemisch vorhandenen Beweglichkeiten ist auf solche Weise im allgemeinen genauer möglich, als mit dem einfachen radialen Kondensator, bei dem die Lage des Sättigungspunktes meistens nur ungefähr ermittelt werden kann.

Sind mehrere einheitliche Größen vorhanden, so resultiert ein eckiger Linienzug, wie die ausgezogene Linie in Fig. 2 ver-

---

1) In den meisten Fällen reicht die Genauigkeit der Messung nicht aus, um die Verbindung von Beobachtungspunkten durch Geradenstücke zu rechtfertigen. (Vgl. J. Franck, Jahrb. der Radioaktivität 9. S. 242. 1912.) Bei genügend langsamer, konstanter Strömungsgeschwindigkeit, Konstanz von Ionisation und genügendem Durchmesser des Kondensators (2 cm) werden keine Knicke vorgetäuscht, wie die andernorts mitgeteilten Kurven (Ann. d. Phys. 76. S. 501. 1925; Fig. 4) belegen, und ebenso kommen deutlich vorhandene Gruppen im Kurvenlauf auch zum Ausdruck, wenn Diffusion und Rekombination unmerklich sind (z. B. bei Ionendichte von 10^5/ccm), wie z. B. Fig. 11 weiter unten zeigt; vgl. auch die von Becker mitgeteilte Kurve (Ann. d. Phys. 36. S. 251. 1911; Fig. 8, Kurve k), welche einen sehr scharfen *reellen* Knick zum Vorschein kommen läßt (näheres darüber weiter unten).

2) Vgl. die Abbildung Ann. d. Phys. 76. S. 500. 1925, Fig. 3; es ist dort Innenladung bevorzugt, der Außenzylinder ist geerdet.

deutlicht. Einzelne diskrete Größen werden an hervorstehenden Höckern erkannt. Liegt ein zusammenhängendes Größenintervall in dem eingangs definierten Sinne vor, so folgt gleichmäßige Krümmung, entsprechend der strichpunktierten Kurve in Fig. 2.

Versuchsanordnung: Neben Beckers Kondensator[1]), dessen Bernsteinisolation im Innern durch eine Messingkappe gegen leitenden Beschlag geschützt wurde, wurde ein Kondensator mit Doppelelektroden von folgenden Dimensionen benutzt: Durchmesser des Innenstabes 3 mm, seine Länge 24 und 8 cm, lichte Weite des Außenzylinders 20 mm. Die Aufladung des Außenrohres erfolgte mit besonderen Spannungsbatterien.

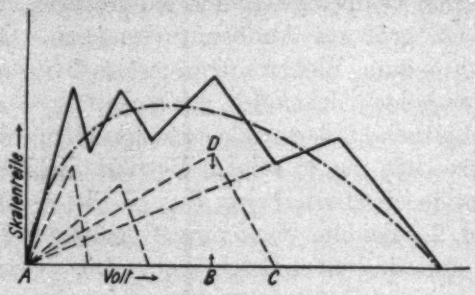


Fig. 2

Vorwegnahme von Ionenmengen fand nicht statt. Die Kapazität des gesamten Systems, einschließlich Binantelektrometer und besonderer Zusatzkapazität betrug 420 cm, maximal 685 cm; die Empfindlichkeit $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil. Die Dauer der Aufladung betrug im Mittel 10 Sek. und wurde mit der Stoppuhr auf $^1/_5$ Sek. genau bestimmt.

Die erforderliche Druckluft wurde Stahlbomben entnommen, die mit dem Kompressor der Lindeschen Maschine mit reiner, von fremden Dämpfen möglichst freier Luft auf 200 Atm. gefüllt wurden. Merkliche störende Öldämpfe des Kompressors gerieten nicht in die komprimierte Luft. Die zur Luftleitung dienenden Glasrohre wurden eng aneinander gelegt und mit Messingmanschetten oder Stanniolwicklung und darüber gelegtem Gummiband gedichtet, so daß störende Kautschukdämpfe fernblieben. Ebenso wurden die die Phosphorionisation

1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 20. S. 258. 1909.

stark schwächenden Spuren organischer Dämpfe, z. B. Paraffindampf, streng vermieden.[1]) Ein geeignet angeordneter Rotamesser zeigte die beförderte Luftmenge an und ermöglichte die Konstanz des Druckes während der Messung zu überwachen und geringe Änderungen durch Regulierung des Bombenventils augenblicklich zu beseitigen. Bei Entnahme von im Mittel 180 l/Stdn. blieb der Druck mehrere Tage lang gut konstant.

Etwa in der Bombenluft vorhandene Ionen wurden im radialen Vorfeld beseitigt, meistens gelangte jedoch keine merkliche Ladung bis zum Kondensator.

Der gewöhnliche Feuchtigkeitsgehalt der Bombenluft betrug im Mittel 9 g/m³ bei 18° C; teilweise erfolgte intensive Trocknung mit $CaCl_2$ und konz. H_2SO_4 oder P_2O_5. Die absolute Feuchtigkeit betrug, extrapoliert nach den Angaben von

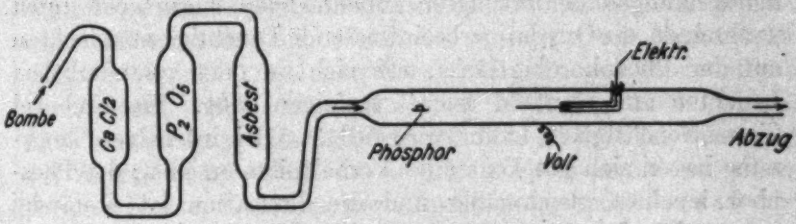


Fig. 3. Schematische Skizze

Daudt[2]), maximal 0,01 g/m³. Der Luft beigemischte Tröpfchen wurden im dahinter geschalteten Wattefilter, an dessen Stelle später ein Asbestfilter trat (näheres weiter unten), abgefangen. Ein die Kernzahl (neutrale den Ionen zur Anlagerung dienende Komplexe) vergrößernder Einfluß von Spuren mitgeführter Schwefelsäuredämpfe in Verbindung mit dem vom Phosphor erzeugten Ozon wurde nicht bemerkt, da bei gleicher Trocknung mit P_2O_5 die maximalen Ionengrößen konstant blieben; andernfalls wäre eine Vergrößerung zu erwarten gewesen. Hinter dem Filter folgte zur Dämpfung der durch das Sprudeln verursachten Stöße der Druckluft eine 25 Liter fassende Flasche.

Der Phosphor befand sich in einem geerdeten Messingrohr (Durchmesser 2 cm), an das der Kondensator sich anschloß. Das Phosphorstückchen (mittlerer Durchmesser 5 mm) von

1) Vgl. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**. S. 1. 1898.
2) W. Daudt, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**. S. 256. 1923.

Halbkugelform wurde auf ein Deckglas gelegt, so daß die Luft über das in der Rohrmitte befindliche Stück mit gleichmäßiger Geschwindigkeit hinwegströmte. Diese Anordnung erwies sich als die bei weitem geeignetste, bei der störende, wechselnde Feuchtigkeitsschichten äußerst vermieden wurden. Die phosphorhaltige Luft strömte in den Abzug, wie die schematische Skizze, Fig. 3, zeigt.

Die Reinigung des Phosphors[1]) erfolgte in konzentriertem Kaliumbichromat mit Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und in destilliertem Wasser. Er wurde in ausgekochtem, destillierten Wasser aufbewahrt und blieb längere Zeit weiß und durchscheinend.

Berücksichtigung störender Effekte: Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Ionisation äußert sich leicht in merklichen Schwankungen der erzeugten Ionenmengen, verursacht durch wechselnde, die Oxydation beeinflussende Feuchtigkeitsschichten auf der Phosphoroberfläche, wie sich an dem veränderlichen Leuchten im Dunkeln leicht verfolgen läßt. Sie sind bei Zimmerfeuchtigkeit kaum vermeidbar. Bei intensiver Trocknung lassen sich gut konstante Verhältnisse erzielen; der Phosphor leuchtet gleichmäßig und die Ionisation ist beständig genug. Mit dem Doppelkondensator läßt sich auch in feuchter Luft die Untersuchung der Größenverteilung mit Erfolg vornehmen, da die erforderliche Genauigkeit geringe Streuung der Meßpunkte zuläßt.

Geringe Änderungen der Temperatur (es genügen wenige Zehntel Grad) lassen einen Umstand hervortreten, der leicht die Anwesenheit gesonderter Gruppen vortäuschen kann. Man beobachtet, daß bei gleicher Spannung am Kondensator und im übrigen konstanten Verhältnissen (abgesehen von den Temperaturdifferenzen) in feuchter und getrockneter Luft die Aufladung plötzlich erheblich steigt oder fällt, z. B. auf den doppelten Wert oder die Hälfte. Hier aber handelt es sich nicht um Diskontinuitäten der Größenverteilung, sondern um *plötzlich erfolgende Umladungen der gesamten Ionenmenge* derart, daß die z. B. mehrfache Ladung der Ionen auf die Hälfte sinkt oder entsprechend steigt.[2]) Auf diesen für die Natur der Phos-

1) Näheres bei M. Centnerszwer, a. a. O.

2) Die Besonderheit dieser Ladungsänderung, die mit der fraglichen Gruppenbildung nichts gemein hat, dürfte Mc Clelland und Nolan entgangen sein.

phorionisation entscheidenden Effekt sei hier nur soweit hingewiesen, als es zur vorliegenden Frage erforderlich ist.[1]) Er läßt sich jedoch, wie unten gezeigt, deutlich unterscheiden, von einer auf Hervortreten einer Größenklasse hindeutenden starken Änderung der Ladung, die bei nahe nebeneinanderliegenden Spannungen erfolgen könnte, nicht jedoch, wie jener Vorgang, bei völlig gleicher Kondensatorspannung.

Es sei noch kurz die Benutzung des Wattefilters für die vorliegenden Versuche begründet.[2]) Wie Lenard und Ramsauer fanden, gibt das Wattefilter nach längerem Gebrauch noch Dämpfe ab, vorwiegend Wasserdämpfe. Dies ließ sich gut bestätigen, indem frische Watte die durch Phosphor in getrockneter Luft erzeugte Ionenmenge erheblich vergrößerte, ein untrügliches Zeichen für von der Watte abgegebenen Wasserdampf, der bei längerem Gebrauch des Filters aber nur spurenweise mitwirkt und die Konstanz der erzeugten Ionenmenge nicht gefährdet. Die Ionen fielen lediglich, wie zu erwarten, etwas größer aus; so wuchsen die mit frisch geglühtem Asbestfilter erhaltenen größten Radien von $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm bei Filterung mit Watte auf $2{,}6 \cdot 10^{-6}$. Da es sich im Vorliegenden vor allem darum handelt, Konstanz der Ionisation zu erzielen, so ist die geringe Abnahme des Trocknungsgrades belanglos. Im Verlauf der Messung wurde das Asbestfilter bevorzugt. Die von der Watte befreiten Spuren fremder Dämpfe[3]) (Ammoniak) sind bei längerem Gebrauch des Filters zweifellos verschwindend gering, so daß eine merkliche Erhöhung der zur Anlagerung dienenden Kernzahl dadurch nicht verursacht wird.[4])

Durchführung und Ergebnisse der Messungen

1. Getrocknete Luft

Während einer Messung blieb die Temperatur genügend konstant, die Änderungen betrugen weniger als 1° C.

---

1) In einer folgenden Arbeit wird näher darauf eingegangen.

2) Von einer eingehenden Behandlung dieser Frage in den Arbeiten von Lenard u. Ramsauer (Heidelberger Akad. 1910/11) erhielt Verfasser erst im Laufe der Untersuchung Kenntnis.

3) Heidelberger Akad. 16. S. 10. 1911.

4) Über Entstehung und Bedeutung der neutralen Kerne vgl. eingehende Bearbeitung bei Lenard u. Ramsauer (a. a. O.) und bei Becker (a. a. O.).

Die bei dem Alter[1]) von 2 Sek. mit Beckers Kondensator erhaltenen Kurven gibt Fig. 4[2]) wieder. Die Beobachtungspunkte schließen sich dem eingezeichneten Kurvenzug völlig an. Geringe Abweichungen innerhalb der Grenzen der Genauigkeit können nicht als Sprünge gedeutet werden.

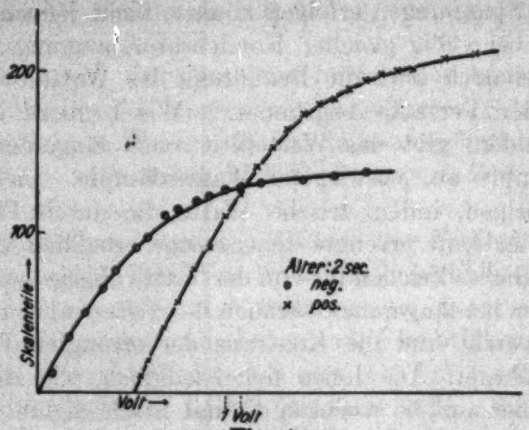


Fig. 4

Sieht man von den den langsamen Ionen zukommenden Gruppen (4 Gruppen von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ cm mit Radien von rund 10^{-5} cm) ab, die erst bei dem Alter von mehr als

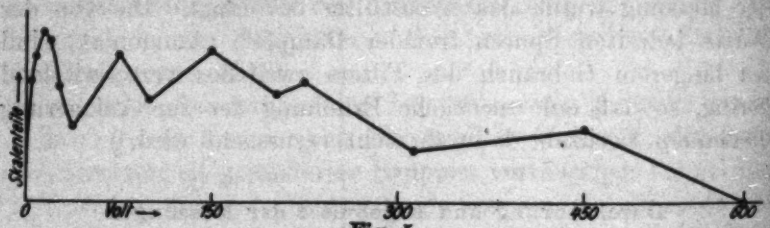


Fig. 5

1 Minute hervortreten, so wäre nach den Angaben von Mc Clelland und Nolan der in Fig. 5 eingezeichnete Linienzug mit dem Doppelkondensator zu erwarten, wenn man die im Maxi-

1) Das Alter der Ionen bedeutet im folgenden die Zeit, die ein begrenztes Luftquantum braucht, um vom Phosphor bis zur Mitte der zum Elektrometer führenden Elektrode zu gelangen. Sie ist nicht identisch mit dem mittleren Alter der Ionen oder dem Alter eines beliebigen Ions, da die Ionen großenteils nicht direkt am Phosphor, sondern erst allmählich im Luftstrom entstehen.

2) *Es bedeutet allgemein das Zeichen:* ⊙ *negative Ionen,* × *positive Ionen.*

mum entladene Menge jeder Gruppe gleichsetzt, was erlaubt ist, da die Mengen der großen Ionen überwiegen sollen; die Gruppe, welche der Spitze bei 450 Volt zugehört ($w \doteq 10^{-3}$ cm), würde ungefähr 50% der gesamten Ionenmenge ausmachen. Die erste Spitze bei 20 Volt wäre nur bei Trocknung zu erwarten, insgesamt würden 4 deutliche Höcker sichtbar.

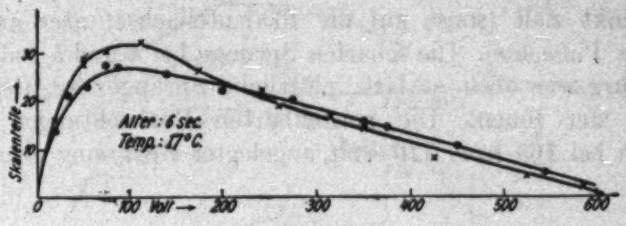


Fig. 6

Die Messungen aber stehen in völligem Gegensatz dazu. Fig. 6 und 7 enthalten einige charakteristische Kurven, die *sämtlich gleichmäßige Krümmung* zeigen. Die Lage des Maximums entspricht der überwiegend entladenen Größe mit Beweglichkeiten zwischen $2—5 \cdot 10^{-3}$ cm; die größten Ionen haben Werte von $1 \cdot 10^{-3}$ cm und weniger. Geringe Streuung der gemessenen Punkte, wie in Fig. 6, ist kaum vermeidbar, sie gruppieren sich aber im Mittel um den eingezeichneten Linien-

Fig. 7

zug. Kurve *B* in Fig. 7 wurde kurz nach Kurve *A* erhalten; die geringe Abnahme der Ausbeute ist vermutlich auf Temperatureinfluß zurückzuführen. In Kurve *C*, Fig. 7 tritt ein enger Größenbereich bei 300 Volt stärker hervor, ähnlich bei 100 Volt in Fig. 6. Die Lage der Maxima ist leicht Änderungen unterworfen, verursacht durch die Ausbildung der neutralen Kerne und die lokale Intensität der Ionisierung.[1])

1) Vgl. Anm. 1, S. 272.

Einen auffallend scharfen Knick zeigt Fig. 8 an. Es ist aber sofort ersichtlich, daß er keineswegs eine Gruppe andeutet. Denn, wie sich leicht zeigen läßt (vgl. oben die Angaben über die Doppelkondensatormethode, auch Figg. 2 und 5), kann die Neigung eines ansteigenden Kurvenstückes, verursacht durch eine hervortretende Ionengröße, gegen die Voltachse höchstens so groß ausfallen, daß ihre rückwärtige Verlängerung auf den Nullpunkt zielt (sonst auf die Skalenteilachse, *aber niemals auf die Voltachse*). Die scharfen Sprünge bei *a* und *b* bedeuten vielmehr, wie oben erklärt, plötzliche Sprünge der Gesamtladung der Ionen. Die benachbarten Beobachtungen in *a* wurden bei 165 bzw. 170 Volt angelegter Spannung gemacht;

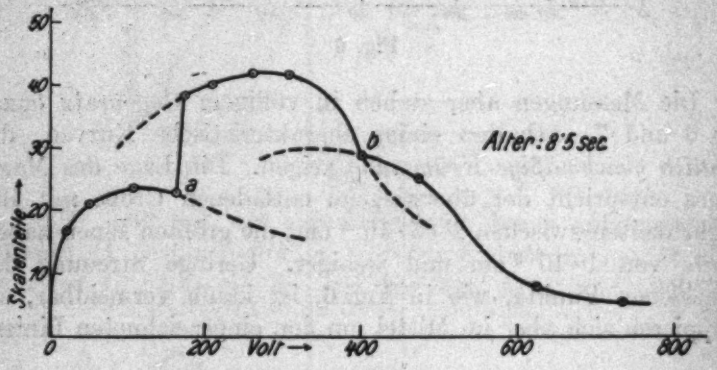


Fig. 8

nur selten läßt der Moment der Umladung bei konstanter Temperatur sich elektrometrisch verfolgen, indem bei derselben Spannung zwei gleich aufeinanderfolgende Messungen verschiedene Aufladung angeben. Bei variabler Temperatur wurde aber solches Springen der Ladungen direkt beobachtet. Der Unterschied der Figg. 6 und 7 gegenüber Fig. 8 legt ebenso nahe, daß eine Besonderheit mitwirkt. Die gestrichelten Linien geben den Verlauf an, der ohne Ladungsänderung mit deutlich vorhandener Kontinuität sich vollzogen hätte.

2. Feuchte Luft

In der Luft von Zimmerfeuchtigkeit ist die Ausbildung der langsamen Ionen bedeutenderen Schwankungen ausgesetzt als in getrockneter Luft, da die Oxydation durch wechselnde

Feuchtigkeitsschichten auf der Phosphoroberfläche, wie erwähnt, beeinflußt wird und infolgedessen Ionisation und Erzeugung der großen neutralen Kerne, der Phosphoroxyde, stark beeinträchtigt werden. Beide Umstände aber bedingen die Größenverteilung der Ionen in einem gegebenen Augenblick.

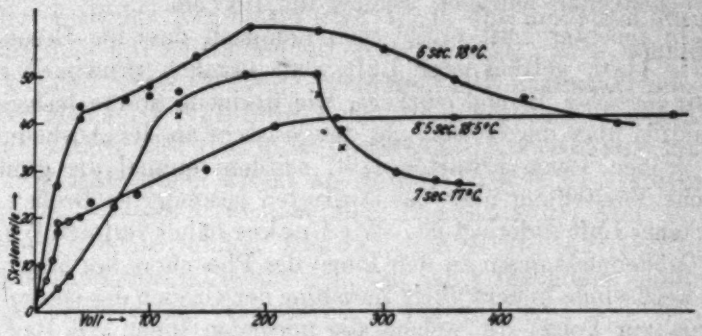


Fig. 9

Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß die Messungen in feuchter Luft ungleichmäßiger verlaufen und durch geringste Temperaturänderung stark gestört werden. Die bei dem Alter von 6—16 Sek. erhaltenen Resultate zeigen teils durchaus kon-

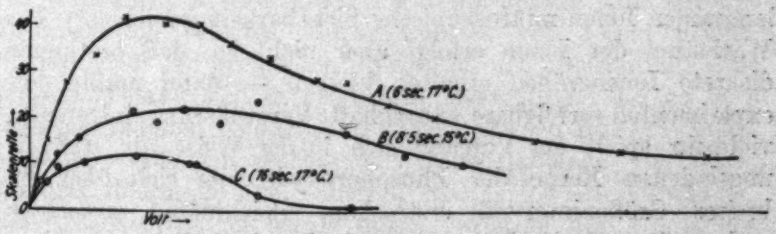


Fig. 10

tinuierlichen Verlauf, teils auch Knicke bei beliebig wechselnden Spannungen an (Figg. 9 und 10). Ionenalter und Temperatur waren wenig verschieden, abgesehen von Kurve *C*, die bei doppeltem Alter (16 Sek.) gemessen wurde. *Konstante Gruppen sind demnach auch in feuchter Luft keinesfalls vorhanden.* Schon die Lage der Knicke (Fig. 9) bei verschiedener Spannung deutet an, daß ihr Auftreten auf Einfluß von Temperatur und

Feuchtigkeit zurückzuführen sind. Um gesonderte Größen dürfte es sich auch in diesem Falle nicht handeln, sondern eher um engere, mindestens einseitig deutlicher begrenzte Bereiche. Dafür sprechen die in Fig. 10 enthaltenen Kurven. Die Voltzahl ist für jede Kurve verschieden. Sogar nach 16 Sek. ist noch ein weiter gleichmäßiger Bereich vorhanden, die kleinsten Beweglichkeiten betragen weniger als 10^{-3} cm.

In feuchter Luft ergibt sich demnach dasselbe Resultat wie in stark getrockneter Luft, daß nämlich prinzipiell ein *kontinuierlicher Bereich* vorliegt, wie übrigens unsere bisherige Kenntnis über die Beteiligung des Wassers an der Ausbildung der großen Ionen erwarten läßt, seitdem einmal die grundfalsche Vorstellung über das Auftreten gesonderter Größen in trockener Luft widerlegt ist. Wie Becker näher verfolgte[1]) und die Größenmessungen an den Ionen des Phosphors bestätigen[2]), hat wechselnde Feuchtigkeit Zunahme der Größen der neutralen Kerne zur Folge, an welche die normalen Ionen mit Radien von 10^{-7} cm sich anlagern, und somit auch der Ionen selbst. Anlagerung von Wassermolekülen an die normalen Ionen, so daß Radien von bedeutend mehr als 10^{-7} cm entständen, kommt, wie Lenard, Ramsauer[3]) und Becker[4]) zeigten, nicht in Betracht. Im Falle des Phosphors wird der Wasserdampf von den Oxyden in starkem Maße gebunden, so daß diese in feuchter Luft als bekannter Phosphornebel sichtbar werden und die langsamen Ionen mikroskopische Sichtbarkeit erreichen.[5]) Das Wachstum der Ionen erfolgt aber nicht so, daß bestimmte diskrete Ionengrößen erhalten bleiben — dann müßte eine experimentell verfolgbare, sprunghafte Vergrößerung eintreten —, vielmehr spielt der Vorgang sich in der Weise ab, daß die ungeladenen Kerne der Phosphoroxyde, die sich über ein breites Größenintervall erstrecken, gleichmäßig anwachsen und somit auch die Ionengrößen in kontinuierlich wahrnehm-

1) a. a. O.

2) Näheres Eingehen auf die absoluten Ionengrößen liegt nicht in der Absicht vorliegender Untersuchung. Vgl. F. Harms, Physik. Zeitschr. 4. S. 438. 1903; 5. S. 93. 1904; Jahrb. der Radioaktivität 1. S. 291. 1904.

3) Heidelberger Akad. 16. S. 9. 1911.

4) a. a. O.

5) Vgl. K. Przibram, Wiener Ber. 119. IIa. 1910. Die dort vorhandenen hohen Ladungen sind zum Teil durch Zusammenlagerung entstanden.

barem Übergang zunehmen. Sie überdecken ein breites Größengebiet mit verschieden dichter Lagerung ohne merkbare Lücke.

III. Radioaktive Erzeugung der Ionen.

Über das Vorhandensein von Gruppen bei Erzeugung durch lichtelektrischen Effekt oder Elektronen- und Ionenstoß liegen widersprechende Ergebnisse vor. W. B. Haines[1]) glaubte bei Ionisierung mit α-Strahlen auf Gruppen in H_2 und N_2 schließen zu können; seine Resultate sprechen für Anlagerung von einzelnen Molekülen (vgl. Anm. 1, S. 262, vorl. Abh.). Kia Lok Yen[2]) konnte dies aber nicht bestätigen. J. J. Nolan[3]) findet bei lichtelektrischem Effekt an Metallplatten in Luft ebenfalls Gruppen. Dagegen wenden sich Blackwood[4]) und L. B. Loeb.[5]) Ebenso fanden Tyndall und Grindley[6]) bei dem kurzen Alter von 0,01—0,1 Sek. mit einer besonders empfindlichen Methode fast einheitliche Beweglichkeit.

Das Folgende liefert einen Beitrag zu der strittigen Frage. Die Auffassung, daß keine Gruppen vorliegen, bestätigt sich im wesentlichen. Es wird aufmerksam gemacht auf das Hervortreten einer Gruppe innerhalb eines fast kontinuierlichen Bereiches.

Die oben benutzte Anordnung liegt auch den folgenden Messungen zugrunde. An Stelle des Phosphors tritt ein α-, β- und γ-Strahlen aussendendes Thoriumpräparat oder ein mit Th-Emanation belegtes Aluminiumblech von 1 qcm Fläche, entsprechend der geeigneten Intensität der Ionisierung. Das Präparat befand sich in geerdetem Messingrohr, das zu dem einfachen radialen Kondensator führte. Neben Beckers Kondensator wurde ein solcher mit Innenstablänge von 8 cm, äußerem Radius 10 mm, innerem Radius 0,5 mm verwendet. Die Größenverteilung wurde unter Variation des Alters, des Feuchtigkeitsgrades und der Mitwirkung von anlagerungsfähigen Kernen untersucht.

---

1) W. B. Haines, Phil. Mag. [6] **30**. S. 503. 1915; **31**. S. 339. 1916.
2) Kia Lok Yen, Phys. Rev. [2] **11**. S. 327. 1918.
3) J. J. Nolan, Phys. Rev. [2] **24**. S. 16. 1924.
4) O. Blackwood, Phys. Rev. [2] **19**. S. 281. 1922; **20**. S. 499. 1922.
5) L. B. Loeb, Phys. Rev. [2] **25**. S. 101. 1925.
6) A. M. Tyndall u. G. C. Grindley, Proc. Roy. Soc. A. **110**. S. 341. 1926.

Die Ergebnisse gehen aus Figg. 10 und 11 hervor. Wir betrachten zunächst den Fall intensiver Trocknung und Filterung der Bombenluft in der Reihenfolge: $CaCl_2$, P_2O_5, geglühtes Asbestfilter, CO_2-Kühlspirale, welche nach Becker[1]) imstande ist, die fremden Dampfspuren, welche zur Kernbildung mit Ozon Anlaß geben, zurückzuhalten.[2]) Der Abstand des Präparats vom Kondensator (min. 15 cm, max. 80 cm) war so bemessen, daß Ionisierung im Felde keinesfalls merkbar stattfand. Ferner hatten Diffusion und Rekombination während der Entladung im Kondensator keine Abrundung der Kurven zur Folge; auch die geringe Rundung der Kurven *A* und *B* (Fig. 11) im Gebiet der Sättigung darf der Größenverteilung zugeschrieben werden, wie aus anderen, hier nicht mit-

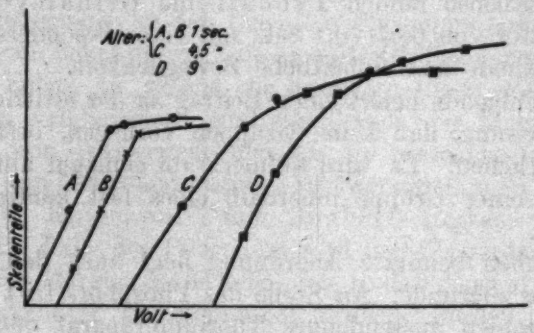


Fig. 11

geteilten Beobachtungen, die ganz scharfen Knick zeigten, hervorgeht. Die Ionenkonzentration betrug $2 \cdot 10^5$/ccm. Bei den Messungen (Fig. 11, *C* und *D*; Fig. 12) betrug die Konzentration rund 10^6/ccm. Doch beeinträchtigt auch in diesem Fall die Rekombination den Kurvenlauf in 1 Sek. unmerklich, wie Berechnung der kinetischen Stoßzahl unter Berücksichtigung des Einflusses der Ladung ergibt.

Das Alter in Kurven *A* und *B* Fig. 11 beträgt 1 Sek.; Aufladung der Innenelektrode (max. 0,12 Volt) und Kontakt-

1) a. a. O.

2) Es scheint nicht ausgeschlossen, daß doch noch minimale Dampfspuren schwache Kernbildung verursacht und zur Vergrößerung der Ionen beigetragen haben, ohne daß aber eine Entstellung des gesuchten Effektes dadurch zu erwarten wäre.

potential (0,1 Volt positiv innen gegenüber dem geerdeten Außenzylinder) sind berücksichtigt. Es ist fast einheitliche Beweglichkeit von 1,82 cm, zu geringem Teil bis 1,2 cm vorhanden[1]), in Übereinstimmung mit Tyndall und Grindley, die bei dem Alter von 0,1 Sek. fast einheitliche Größe fanden. Nach 4,5 und 9 Sek. (Kurve *C* und *D*, Fig. 11) liegen gleichmäßige Bereiche zwischen 0,91—1,82 cm und zwischen 0,27 bis 1,82 cm vor; Becker fand für die kleinste Beweglichkeit 0,3 cm nach 12 Sek. bei Erzeugung mit Röntgenstrahlen.

Ähnliches zeigt sich in kernhaltiger Luft. Bei Trocknung (P_2O_5, Asbest) wurde vorwiegend kontinuierliches Intervall von 0,27—1,82 cm nach 9 Sek. erhalten (*A*, Fig. 12). Die den negativen Ionen zugehörige Kurve *C* weist einen deutlichen

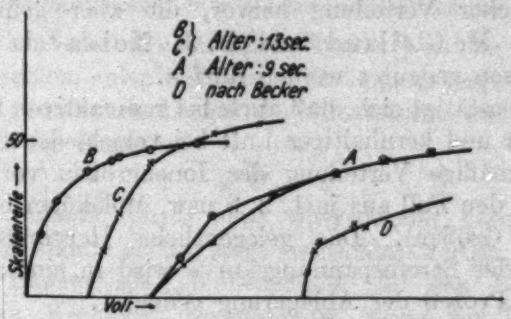


Fig. 12

Knick auf, der nicht auf Streuung zurückzuführen ist (Genauigkeit 4 Proz.). Er ist auf einfache Weise erklärbar. Die Kernkonzentration, erzeugt durch die β-Strahlen des Präparats, ist zwar gering, so daß die bei Trocknung mit CO_2 vorhandene Beweglichkeit von 0,27 cm nicht unterschritten wird. Die Anlagerung an die vorhandenen Kerne beschleunigt aber die Ausbildung der größeren Ionen; die kleineren mit Beweglichkeiten von 1,82 cm kommen auf solche Weise als Knick zum Vorschein.[2]) Mit wachsendem Alter und in unfiltrierter Luft von

1) *Die Beweglichkeiten sind bezogen auf 0° und 760 mm Hg.*

2) Eine ähnliche Beobachtung teilt Becker mit (Ann. d. Phys. 36. S. 251. 1911). Die dort wiedergegebene Kurve *k* in Fig. 8 (Kurve *D*, Fig. 11 im vorliegenden) zeigt ebenfalls scharfen Knick, dem eine Beweglichkeit

Zimmerfeuchtigkeit verschwindet der Knick (*B* und *C*, Fig. 12); die Beweglichkeiten liegen zwischen 0,10—1,30 cm.

Ergebnisse

1. Es wird gezeigt, daß eine Arbeit von P. J. Nolan die experimentell gesicherte Tatsache, daß keine Gruppenbildung im Falle der Wasserfallelektrizität vorliegt, bestätigt, nicht aber widerlegt nach ihres Verf.'s Meinung.

2. Es wird experimentell nachgewiesen, daß bei der durch oxydierenden Phosphor erzeugten Ionisation in überwiegendem Maße ein kontinuierliches Größenintervall vorliegt. Lediglich in feuchter Luft treten unter günstigen Bedingungen bei wechselnden Einflüssen von Feuchtigkeit und Temperatur auf Kernbildung und Ionisation engere Größenbereiche innerhalb sonst kontinuierlicher Verteilung hervor, die aber keinesfalls im Sinne von Mc Clelland und P. J. Nolan als konstante Größenklassen gedeutet werden dürfen.

3. Es bestätigt sich, daß auch bei radioaktiver Ionisierung in filtrierter und kernhaltiger Luft bei verschiedener Feuchtigkeit gleichmäßige Verteilung der Ionengrößen vorliegt (ausgenommen den Fall aus je 1, 2, 3 usw. Molekülen bestehender konstanter Größen). Das gelegentliche Hervortreten eines Knicks in der Stromspannungskurve wird in einfacher Weise durch den Prozeß der Anlagerung gedeutet.

Hrn. Geheimrat J. Zenneck möchte ich auch an dieser Stelle für seine stets bereitwillige Unterstützung vorliegender Arbeit ergebensten Dank sagen.

München, Physikal. Institut der Techn. Hochschule.
Juni 1926.

---

von 1—2 cm entspricht. Er kommt zum Ausdruck, weil durch verzögerte Zuleitung der Kerne, nachdem inzwischen die normale Ionengröße sich ausgebildet hatte, erst teilweise Anlagerung stattgefunden hat; die anderen dort mitgeteilten Kurven sind gleichmäßig gekrümmt und bestätigen, daß *bei besonders hohen Konzentrationen und Größen der Kerne ebenfalls keine Gruppenbildung bemerkbar ist.* Für die Diskussion der dortigen Kurven gilt auch vorwiegend „Diff. + Rek. = 0" während der Dauer der Entladung im Kds.

(Eingegangen 8. Juli 1926)

4. *Zur Intensität der Bandenlinien und des Affinitätsspektrums zweiatomiger Moleküle; von E. Fues*

Inhalt: § 1. Schwingungsamplituden und Strahlungsintensität. Die Matrixelemente als Intensitätsfaktoren. — § 2. Berechnung der zum Linienspektrum gehörigen Matrixelemente. — § 3. Die Einbeziehung des kontinuierlichen Spektrums. — § 4. Die zum Affinitätsspektrum gehörigen Intensitätsfaktoren.

§ 1. Schwingungsamplituden und Strahlungsintensität. Die Matrixelemente als Intensitätsfaktoren

Nach der Schrödingerschen Theorie[1]) ist bei dem einem Einkörperproblem entsprechenden Schwingungsvorgang die Verteilung der räumlichen Dichte der Elektrizität wahrscheinlich proportional der Funktion

$$\psi\overline{\psi}. \tag{1}$$

Ein solcher Ansatz führt, wenn überwiegend höhere Eigenschwingungszustände als angeregt betrachtet werden, zum Umlaufen der Ladung als „Wellenpaket" auf den Bahnen der gewöhnlichen Mechanik, ungefähr im Sinne der Bohrschen Theorie. Dagegen erscheint in niedrigen Anregungszuständen das Elektron weitgehend aufgelöst.[2])

Die Heisenbergschen Matrixelemente q^{jl} (q sei eine der cartesischen Koordinaten $x\,y\,z$ des geladenen Massenpunkts) erfahren von diesem Standpunkt aus eine einfache Deutung: Sie sind nichts anderes als (bis auf einen Faktor) das Raumintegral über denjenigen Anteil des elektrischen Moments des Schwingungsvorgangs, welcher mit der Frequenzdifferenz

$$\nu_{jl} = \frac{E_j - E_l}{h} \tag{2}$$

1) E. Schrödinger, 1., 2., 3. und 4. Mitteilung: Ann. d. Phys. 79. S. 361. 489; 80. S. 437; 81. S. 109. 1926 (als I—IV zitiert). Note über den Zusammenhang mit der Born-Heisenbergschen Matrizenmechanik (B.-H.): Ann. d. Phys. 79. S. 734. 1926.

2) Vgl. E. Schrödinger, Der Übergang von der Mikro- zur Makromechanik, Naturwiss. 14. S. 664. 1926.

in Richtung q hin und her schwingt. Formal sind sie gegeben durch

$$q^{jl} = \int q\, u_j u_l\, d\tau\,, \tag{3}$$

wenn $u_j u_l$ zwei der Schrödingerschen Wellengleichung

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)\Psi = 0 \tag{4}$$

genügende Eigenfunktionen sind, die dem diskreten Spektrum angehören. Es ist überdies angenommen, daß sie auf

$$\int u_j^2\, d\tau = 1 \tag{5}$$

bereits normiert sind, denn nur so erfüllen die q^{jl} die für Matrixelemente vorgeschriebenen allgemeinen Rechenregeln.

Allein die Frage nach der Größe des elektrischen Moments einer Partialschwingung ist mit der Berechnung der q^{jl} noch nicht völlig beantwortet. Denn wenn einerseits die l-te Eigenschwingung

$$u_l \cdot e^{2\pi i\left(\frac{E_l}{h}t + \delta_l\right)}$$

durch (5) in formaler Weise eine Normalamplitude erhalten hat, so ist sie andererseits noch mit einem Amplitudenfaktor a_l zu versehen, der jeweils dem physikalischen Problem anzupassen ist und in mannigfaltiger Weise von den Anregungsbedingungen, der Temperatur, der Strahlungsdämpfung usw. abhängen wird. Ψ in Formel (1) ist also zu denken als

$$\Psi = \sum a_l u_l e^{2\pi i\left(\frac{E_l}{h}t + \delta_l\right)}. \tag{6}$$

Davon erhält die jl-te q-Komponente des elektrischen Moments nach (1) noch den Faktor $a_j a_l$. Wir kommen so zu der Formel ($\mathfrak{M}$ sei das elektrische Moment)

$$\mathfrak{M}_q^{jl} = a_j a_l \cdot q^{jl}. \tag{7}$$

Daraus folgt nach klassisch-elektrodynamischen Prinzipien die absolute Intensität der gesamten Ausstrahlung mit Frequenz ν_{jl} und Schwingungsrichtung q:

$$J_{\nu_{jl}} \sim \nu_{jl}^4 a_j^2 a_l^2 (q^{jl})^2. \tag{8}$$

Als Faktor in dieser Formel tritt das Quadrat des Matrixelements q^{jl} auf. *Der Bestimmung dieses Proportionalitäts-*

faktors, nicht der absoluten Intensität, sollen die nachfolgenden Rechnungen dienen.

Die Deutung der seither benutzten Gleichungen, insbesondere der grundlegenden Gleichung (1), ist zunächst an den Fall des Einkörperproblems gebunden, die Formeln sind also auf das Molekülspektrum nicht ohne weiteres anwendbar. Man kann aber auch hier näherungsweise von einem Einkörperproblem sprechen, wenn man speziell solche Moleküle betrachtet, die einerseits keine Translationsbewegung besitzen, deren eines Atom andererseits (sagen wir Nr. 2) so sehr an Masse überwiegt, daß sein Zentrum nahe mit dem Schwerpunkt des ganzen Gebildes zusammenfällt. Der Raum, der auf Atom Nr. 2 bezogenen relativen Koordinaten ist dann identisch mit dem Anschauungsraum und die Gleichungen (1 bis 8) behalten, jedenfalls was die zu Atom 1 gehörige Ladungsdichte und die von seiner Bewegung herrührende Ausstrahlung anlangt, ihren Sinn. Es soll nicht verschwiegen werden, daß trotzdem noch eine Lücke in dem Bilde bleibt, denn es fehlt die das Atom 2 repräsentierende Welle und Ladung. Herr Schrödinger hat (IV, § 7) angegeben, auf welche Weise diese Schwierigkeit, die bei jedem Mehrkörperproblem auftritt, gelöst werden kann. Wir behalten uns vor später darauf zurückzukommen und beruhigen uns einstweilen mit dem Hinweis auf die bekannte weitgehende Reduzierbarkeit des Zweikörperproblems auf ein Einkörperproblem in der Makromechanik, die in der Wellenmechanik sicherlich ihr Analogon hat. Wir berechnen daher die Matrixelemente, die zu den relativen cartesischen Koordinaten

$$(9)\qquad \begin{cases} x = x_1 - x_2 = r \sin\vartheta \cos\varphi \\ y = y_1 - y_2 = r \sin\vartheta \sin\varphi \\ z = z_1 - z_2 = r \cos\vartheta \end{cases}$$

gehören und erwarten, daß ihrem Quadrat die Intensität des von x, y bzw. z-Komponente des elektrischen Moments ausgestrahlten Lichtes proportional sei.

Zwei andere Erweiterungen der obigen Formeln sollen dagegen hier eingeführt werden. Zunächst: Was für einen Einfluß hat es auf die Intensität ν_{ji}, wenn einer der Eigenwerte $E_j E_i$ oder beide, *ein mehrfacher Eigenwert* ist, d. h. wenn

n_j bzw. n_i linear unabhängige Schwingungsformen zur selben Frequenz gehören? Schrödinger hat in III, § 4, übereinstimmend mit Born und Jordan angenommen, daß dann alle $n_j \cdot n_i$ Größen $(q^{ji})^2$ gleichmäßig, d. h. mit gleichen Faktoren $(a_j a_i)^2$ zur Intensität beitragen sollen und hat demgemäß $(a_j a_i)^2 \cdot \sum (q^{ji})^2$ als Intensitätsfaktor eingesetzt. Mit andern Worten: Zwei zur gleichen Frequenz gehörige Eigenschwingungen werden als gleich stark erregt angenommen, wobei noch dahingestellt bleiben kann, ob das für das einzelne Molekül oder nur im Mittel gelten soll.

Eigentlich wäre das elektrische Moment des Atoms eine Summe von Ausdrücken der Art (7); wenn im Intensitätsfaktor die Amplituden*quadrate* summiert werden, so entspricht das der Vorstellung, daß die wechselseitigen Produkte der elektrischen Einzelmomente, weil mit regellosen Phasenfaktoren behaftet, sich im Mittel wegheben.

Schließlich ist beabsichtigt, nicht bei den Bandenlinien stehen zu bleiben, sondern daneben die Intensität des kontinuierlichen Spektrums zu berechnen, welches nach dem alten Bild dem Übergang von Hyperbelbahn im dissoziierten Zustand zur Ellipsenbahn der gebundenen Atome entspricht und daher als Affinitätsspektrum bezeichnet worden ist. In meiner früheren Arbeit über die Bandenspektren[1]) wurde gezeigt, daß es genau in einem Abstand vom Beginn des diskreten Spektrums einsetzt, welcher — in Schwingungszahlen gemessen — gleich der Dissoziationsarbeit ist, und daß seine Grenze gleichzeitig Häufungsstelle der diskreten Eigenwerte ist. Dem kontinuierlichen Spektrum entsprechen Matrixelemente etwas anderer Art. Born, Heisenberg und Jordan[2]) haben auf sie bereits hingewiesen, doch ist dem Verfasser keine Berechnung solcher Matrixelemente bekannt geworden. Sie werden nach einer ähnlichen Formel wie (3) gewonnen, die aus allgemeinen Überlegungen in § 3 hervorgehen wird. Ihre Integration bietet — das zu zeigen ist der Inhalt von § 4 — keine wesentliche neue Schwierigkeit. Doch tritt eine solche auf, wenn man versucht, für den kontinuierlichen Untergrund des ganzen Spektrums

1) Ann. d. Phys. 80. S. 367. 1926. Im folgenden mit (B) zitiert.

2) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, Zur Quantenmechanik II, Kap. 3, § 3, Ztschr. f. Phys. 35. S. 590. 1926.

(emittiert beim Sprung von Hyperbelbahn zu Hyperbelbahn nach der alten Vorstellung) Intensitätsfaktoren aufzustellen.

Für die Rechnung seien aus meiner früheren Arbeit die notwendigen Formeln hier zusammengestellt:

Der Wellengleichung entspricht, da wir auf die Translation nicht achten wollen, Gleichung [9][1]) für den nur von den relativen Koordinaten abhängigen Anteil f von Ψ. Nach [10] zerfällt f in die drei Faktoren $R\,\Theta\,\Phi$, denen wir noch einen Normierungsfaktor a beifügen,

$$f = a\,R(r)\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi). \tag{10}$$

Nach [11] ist $\Theta \cdot \Phi$ eine Kugelflächenfunktion, so daß

$$\Theta = P_{nm}(\cos\vartheta) = \sin^m\vartheta\,\frac{d^m}{d(\cos\vartheta)^m}\,P_n(\cos\vartheta) \tag{11}$$

eine zugeordnete Legendresche Funktion m-ter Ordnung ist und

$$\Phi = \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}(m\varphi). \quad m = 0,\ 1,\ 2 \ldots n. \tag{12}$$

$R(r)$ (wie es sich aus dem ungestörten Kratzerschen Molekülproblem ergibt) ist nach [12], [14], [28] und [36]

$$\left\{\begin{array}{ll} R = \varrho^{\frac{k-1}{2}}\,G_{(\varrho)} & \text{mit} \quad \varrho = \dfrac{r}{r_0} \\ & k = \dfrac{2}{\varkappa}\sqrt{1 + \varkappa^2(n + {}^1/_2)^2} \end{array}\right. \tag{13}$$

und $G_{(\varrho)}$ ist das komplexe Integral [30]

$$G_{(\varrho)} = \int e^{z\varrho}\,(z - c_1)^{\gamma_1 - 1}(z - c_2)^{\gamma_2 - 1}\,dz \tag{14}$$

genommen auf einem früher beschriebenen Integrationsweg. Dabei hängen die Konstanten $c_i\,\gamma_i$ mit den Eigenwerten

$$A = \frac{8\pi^2 J}{h^2}(E - E_i)\ ^2)$$

des Schwingungsproblems, der kleinen Molekülkonstanten

$$\varkappa = \frac{h}{4\pi^2 r_0 J}\,(\sim 10^{-2})$$

und der Ordnung n der Kugelflächenfunktion durch die Formeln [32] zusammen:

---

1) Die eckige Klammer meint: Gleichung (9) der früheren Arbeit (B).
2) In (B) mit A' bezeichnet.

$$(15)\quad \begin{cases} c_1 \\ c_2 \end{cases} = \pm\sqrt{-A} \qquad \gamma_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{x}\sqrt{1 + x^2(n+{}^1/_2)^2} + \frac{1}{x^3 c_i} = \frac{k+1}{2} \pm \frac{1}{x^2\sqrt{-A}}\,.$$

Man hat nun zwischen den Eigenfunktionen des diskreten und kontinuierlichen Spektrums zu unterscheiden.

Für einen diskreten Eigenwert [39]

$$(16)\quad A_{ln} = -\frac{1}{x^4}\left[\sqrt{1 + x^2(n+{}^1/_2)^2} + x(l+{}^1/_2)\right]^{-2}$$

wird nach [34], [50] und [53]

$$(17)\quad G_{ln}(\varrho) = \frac{1}{\sqrt{\binom{k+l}{l}\,\Gamma(k+1)}}\, e^{-\sqrt{-A_{ln}}\,\varrho}\, Q^{(k)}_{k+l}\left(2\sqrt{-A_{ln}}\,\varrho\right)^{1}),$$

wobei $Q^{(k)}_{k+l}(x)$ nach [37] hervorgeht aus

$$(18)\quad \sum_{\mu=0}^{\infty} Q^{(k+l-\mu)}_{k+l}(x)\, t^{\mu} = e^{-xt}(1+t)^{k+l}.$$

(17) läßt sich nach dem zu [34] gesagten auch schreiben:

$$(17')\quad G_{ln}(\varrho) = C\oint e^{z\varrho}\left(z - \sqrt{-A_{ln}}\right)^{k+l}\left(z - \sqrt{-A_{ln}}\right)^{-(l+1)} dz\,,$$

wobei $\oint$ Residuenbildung an der Stelle $z = -\sqrt{-A_{ln}}$ bedeutet und C den Wert hat

$$C = \frac{1}{2\pi i}\,\frac{1}{(-2\sqrt{-A_{ln}})^{k}}\,\frac{1}{\sqrt{\binom{k+l}{l}\,\Gamma(k+1)}}\,.$$

Die konstanten Faktoren sind so gewählt, daß (vgl. die Ableitung von [53']])

$$\int_0^{\infty} \sigma^k\, G_{ln}{}^2(\sigma)\, d\sigma = 1 \qquad \sigma = 2\sqrt{-A_{ln}}\,\varrho\,.$$

Das entsprach der Normierung der auf die unabhängige Variable σ transformierten Eigenfunktionen. Für den jetzigen Zweck ist die Normierung nach (5) zu bestimmen, d. h. es ist zu verlangen, daß

---

1) Im Interesse des Nachfolgenden bezeichnen wir G jetzt mit *zwei* Indizes l und n, von dem letzteren hängt es vermittelst der Größe k ab.

$$a^2 \int R^2 \Theta^2 \Phi^2 \, d\tau = a^2 \int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} R^2 \Theta^2 \Phi^2 r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = 1 \text{ sei.}$$

Man spaltet bequemerweise den Normierungsfaktor auf in drei Faktoren $a_r a_\vartheta a_\varphi$ und verlangt einzeln:

Erstens:

$$a_r^2 \int_0^{\infty} R^2 r^2 \, dr = a_r^2 r_0^3 \int_0^{\infty} \varrho^{k+1} G_{ln}^2 \, d\varrho = 1 \, .$$

Unter vorübergehender Wiedereinführung der Variablen σ und Berufung auf [72] findet man

$$a_r = r_0^{-3/2} (\sqrt{-A_{ln}})^{\frac{k+2}{2}} (k + 2l + 1)^{-\frac{1}{2}} . \tag{19}$$

Zweitens:

$$a_\vartheta^2 \int_0^{\pi} \Theta^2 \sin\vartheta \, d\vartheta = a_\vartheta^2 \int_{-1}^{+1} P_{nm}^2(\cos\vartheta) \, d\cos\vartheta = 1 \, .$$

Das ergibt[1])

$$a_\vartheta = \sqrt{\frac{(2n+1)}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!}} \, . \tag{20}$$

Drittens:

$$a_\varphi^2 \int_0^{2\pi} \Phi^2 \, d\varphi = a_\varphi^2 \int_0^{2\pi} \begin{matrix} \sin^2 \\ \cos^2 \end{matrix} (m\varphi) \, d\varphi = 1 \, .$$

Daraus folgt

$$a_\varphi = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{\pi}} & \text{für } m > 0 \\ \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} & \text{für } m = 0 \, . \end{cases} \tag{21}$$

Die für den vorliegenden Zweck richtig *normierten diskreten Eigenfunktionen* folgen also zu

$$u_{lnm} = a_r \varrho^{\frac{k-1}{2}} G_{ln}(\varrho) \cdot a_\vartheta P_{nm}(\cos\vartheta) \cdot a_\varphi \begin{matrix} \sin \\ \cos \end{matrix} (m\varphi) . \tag{22}$$

Zu einem Eigenwert A aus dem Bereich des Streckenspektrums $A > 0$, gehört eine Lösung die ich im Unterschied zu den Eigenfunktionen u_{lnm} des diskreten Spektrums mit

$$u_{nm}(A)$$

1) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Bd. 1, Kap. 5, § 9, S. 260.

bezeichne, da sie außer von ϱ, ϑ, φ, noch in kontinuierlicher Weise vom Eigenwert abhängig ist. Auch sie setzt sich nach (10) aus drei Faktoren zusammen und es haben Θ und Φ unverändert ihre alte Bedeutung. Dagegen ist mit R bzw. G jetzt die Funktion gemeint, die sich aus (13) und (14) ergibt, wenn man das komplexe Integral (14) auf einer beliebigen Verbindungslinie der beiden Punkte

$$z = \begin{matrix} c_1 \\ c_2 \end{matrix} = \pm i\sqrt{A}$$

führt.[1]) Wir bezeichnen vorbehaltlich einer späteren Normierung für u, einstweilen den $\frac{1}{-2i}$fachen Wert dieses Integrals mit $G_n(A, \varrho)$. Durch Entwicklung der Exponentialfunktion in (14) ergibt sich

$$(23)\quad \begin{cases} -2i\,G_n(A,\varrho) = \\ = \int_{c_2}^{c_1} e^{z\varrho}(z - i\sqrt{A})^{\frac{k-1}{2} - \frac{i}{\varkappa^3\sqrt{A}}}(z + i\sqrt{A})^{\frac{k-1}{2} + \frac{i}{\varkappa^3\sqrt{A}}}\,dz \\ = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{\varrho^\mu}{\mu!} \int_{c_2}^{c_1} z^\mu (z - c_1)^{\gamma_1 - 1}(z - c_2)^{\gamma_2 - 1}\,dz\,. \end{cases}$$

Für große realpositive Werte von ϱ geht dagegen (14) in die „asymptotische Darstellung" über:

$$-2i\,G_n(A,\varrho) \sim \begin{cases} -(e^{-i\pi})^{\gamma_1}\,\Gamma_{(\gamma_1)}\left(2e^{i\frac{\pi}{2}}\sqrt{A}\right)^{\gamma_1 - 1} e^{c_1\varrho}\,\varrho^{-\gamma_1} \\ +(e^{+i\pi})^{\gamma_2}\,\Gamma_{(\gamma_2)}\left(2e^{-i\frac{\pi}{2}}\sqrt{A}\right)^{\gamma_1 - 1} e^{c_2\varrho}\,\varrho^{-\gamma_2} \end{cases}$$ [2])

---

1) Bei beliebigen Werten der beiden konjugiert komplexen Konstanten $\gamma_1\,\gamma_2$ in (14) wäre das Integral auf einer „Doppelschleife" um c_1 und c_2 zu führen. Da indessen der Realteil beider γ_i positiv und von der Ordnung 100 ist, sind die Punkte c_i Nullpunkte der Funktion $e^{z\gamma}(z - c_2)^{\gamma_1}(z - c_2)^{\gamma_2}$, so daß nach [31] der oben benützte Integrationsweg erlaubt ist. Das Doppelschleifenintegral wäre der $(1 - e^{2\pi i\gamma_1})\cdot(1 - e^{2\pi i\gamma_2})$fache Wert des obigen.

2) Das Zeichen $\sim$ bedeutet nicht „proportional", sondern es deutet an, daß die rechte Seite das Anfangsglied einer für jedes endliche ϱ noch divergenten Reihe ist. Man vergleiche über diese Formel L. Schlesinger, Theorie d. gew. Diffgln. 3. Aufl. Berlin (V. W. V.) 1922. Kap. 8.

Nun sind $c_1 c_2$ und $\gamma_1 \gamma_2$ je konjugiert komplexe Größen. In der Klammer steht daher ein Ausdruck von der Form

$$-(a+ib)+(a-ib)=-2ib,$$

daher ist auch ($J\{\}$ bedeutet „Imaginärteil von“)

$$(24)\quad -2iG_n(A,\varrho)\sim -2J\left\{(S+iT)\varrho^{-\frac{k+1}{2}}(\cos\delta+i\sin\delta)\right\}$$

wobei

$$(25)\quad \begin{cases} S+iT=\left(e^{-i\pi}\right)^{\frac{k+1}{2}-\frac{i}{\varkappa^2\sqrt{A}}}\cdot\Gamma\left(\frac{k+1}{2}-\frac{i}{\varkappa^2\sqrt{A}}\right) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\cdot\left(2e^{i\frac{\pi}{2}}\sqrt{A}\right)^{\frac{k-1}{2}+\frac{i}{\varkappa^2\sqrt{A}}} \\ \delta=\varrho\sqrt{A}+\frac{1}{\varkappa^2\sqrt{A}}\ln\varrho \end{cases}$$

gesetzt ist. Somit ergibt sich für große ϱ Werte die Formel

$$(26)\quad G_n(A,\varrho)\sim\varrho^{-\frac{k+1}{2}}(T\cos\delta+S\sin\delta).$$

Nach (10) wird mit den Werten (11) (12) (13) und (23) (24) oder (26)

$$(27)\quad u_{nm}(A)=a_r\varrho^{\frac{k-1}{2}}G_n(A,\varrho)\cdot a_\vartheta P_{nm}(\cos\vartheta)\cdot a_\varphi\begin{matrix}\sin\\\cos\end{matrix}(m\varphi)\cdot$$

$a_\vartheta a_\varphi$ haben die alte Bedeutung (20) bzw. (21). Dagegen soll die neue Bestimmung des normierenden Faktors a_r erst im Zusammenhang mit den allgemeinen Überlegungen des § 3 erfolgen.

Für späteren Gebrauch sei auch noch die Differentialgleichung [13] hier wiederholt, der die Funktionen u und insbesondere ihr Faktor R genügen:

$$(28)\quad \frac{d}{d\varrho}\left(\varrho^2\frac{dR}{d\varrho}\right)+\left[\varrho^2A-\left(\varrho^2\frac{8\pi^2J}{h^2}\right)V(\varrho)-n(n+1)\right]R=0.$$

§ 2. Berechnung der zum Linienspektrum gehörigen Matrixelemente

Nach dem vorigen Paragraphen ist die Intensität einer Bandenlinie der Frequenz

$$\nu_{ln\,l'n'} = \frac{E_{ln} - E_{l'n'}}{h}$$

proportional

$$\sum_m \sum_{m'} |q^{lmnl'm'n'}|^2$$

zu erwarten.

Da die Eigenwerte unseres Schwingungsproblems vom Index m nicht abhängen, sondern für gleiches l, n aber verschiedenes m gleich groß, also mehrfach sind, war von vornherein die Intensität proportional einer Doppelsumme über m und m' anzusetzen. Nach (3) ergeben sich die Intensitätsfaktoren XYZ des von der xyz-Schwingung ausgestrahlten Lichts zu

$$\left|\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix}\right|_{ln\,l'n'} = \sum_{m=0}^{n} \sum_{m'=0}^{n'} \left\{ \int \left|\begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix}\right| u_{lnm}\, u_{l'n'm'}\, d\tau \right\}^2$$

und mit den Abkürzungen

$$(29)\quad \begin{cases} \mathfrak{A} = \left\{ a_r a_r' r_0^4 \int_0^\infty \varrho^{\frac{k-1}{2} + \frac{k'-1}{2} + 3} G_{ln}(\varrho)\, G_{l'n'}(\varrho)\, d\varrho \right\}^2 \\ \mathfrak{B}_1 = \left\{ a_\vartheta a_\vartheta' \int_{-1}^{+1} P_{nm} P_{n'm'} \sin\vartheta\, d(\cos\vartheta) \right\}^2 \\ \mathfrak{B}_2 = \left\{ a_\vartheta a_\vartheta' \int_{-1}^{+1} P_{nm} P_{n'm'} \cos\vartheta\, d(\cos\vartheta) \right\}^2 \\ \mathfrak{C}_1 = \left\{ a_\varphi a_\varphi' \int_0^{2\pi} \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} (m\varphi) \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} (m'\varphi) \cos\varphi\, d\varphi \right\}^2 \\ \mathfrak{C}_2 = \left\{ a_\varphi a_\varphi' \int_0^{2\pi} \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} (m\varphi) \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} (m'\varphi) \sin\varphi\, d\varphi \right\}^2 \\ \mathfrak{C}_3 = \left\{ a_\varphi a_\varphi' \int_0^{2\pi} \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} (m\varphi) \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} (m'\varphi)\, d\varphi \right\}^2 \end{cases}$$

wird

$$(30)\qquad \begin{cases} X_{l\,n\,l'\,n'} = \mathfrak{A} \sum_{m=0}^{n} \sum_{m'=0}^{n'} \mathfrak{B}_1\, \mathfrak{C}_1 \\ Y_{l\,n\,l'\,n'} = \mathfrak{A} \sum_{m=0}^{n} \sum_{m'=0}^{n'} \mathfrak{B}_1\, \mathfrak{C}_2 \\ Z_{l\,n\,l'\,n'} = \mathfrak{A} \sum_{m=0}^{n} \sum_{m'=0}^{n'} \mathfrak{B}_2\, \mathfrak{C}_3 \,. \end{cases}$$

Wir besprechen in Kürze die Berechnung der Integrale (29), voran die der $\mathfrak{C}_i$. Man übersieht sofort, daß $\mathfrak{C}_1\,\mathfrak{C}_2$ und damit X und Y nur dann von Null verschieden sind, wenn $m - m' = \pm 1$. $\mathfrak{C}_3$ bzw. Z verschwindet nur dann nicht, wenn $m = m'$. *In dieser einfachen Bemerkung ist die Auswahl und Polarisationsregel für die „äquatoriale Quantenzahl" bei allen achsensymmetrischen Problemen enthalten.* Trägt man in eine Tafel der Zahlen $m\,m'$ diejenigen Kombinationen $(m\,m')$ als Pfeile ein, welche zu einer nicht verschwindenden Intensität Anlaß geben, so entstehen die untenstehenden Bilder. Berücksichtigt man außerdem, daß in $\mathfrak{C}_3$ nur die Kombinationen cos cos bzw. sin sin des Integranden, dagegen nicht sin cos und cos sin einen Beitrag zur Intensität liefern und addiert man gleich die zu einem Wertepaar $m\,m'$ gehörigen Beiträge, so ergeben sich mit (21) die in nachstehendem Schema jeweils an der Pfeilspitze stehenden Werte von $\mathfrak{C}_3$:

	0	1	2	. . . . n'	$(n'+1)$ . . .	$n\,(>n')$
m =	↓	↓	↓	. . . . .	. . . . .	
m' =	↓	↓	↓	. . . . . ↓	. . . . .	
$\mathfrak{C}_3$ =	1	2	2	2		

Ganz ähnlich ergeben sich für $\mathfrak{C}_1$ und gleichermaßen für $\mathfrak{C}_2$ die Werte

$\mathfrak{C}_1 = \mathfrak{C}_2$ =	$^1/_2$	$^1/_2$	. . .	$^1/_2$	$^1/_2$	
m =	↗↘	↗↘		↗↘	↗	. . . . .
m' =	↘	↘		↘		. . . . .
$\mathfrak{C}_1 = \mathfrak{C}_2$ =	$^1/_2$	$^1/_2$	. . .	$^1/_2$		

Zur Ausrechnung der $\mathfrak{B}_1\,\mathfrak{B}_2$ benützt man die Formeln

$$\left.\begin{aligned}\sin\vartheta\, P_{nm}(\cos\vartheta) &= \frac{1}{2n+1}\left(P_{n+1,m+1} - P_{n-1,m+1}\right)\\ \cos\vartheta\, P_{nm}(\cos\vartheta) &= \frac{n-m+1}{2n+1}P_{n+1,m} + \frac{n+m}{2n+1}P_{n-1,m}\end{aligned}\right\}^{1)}$$

und

$$\int_{-1}^{+1} P_{nm}\,P_{n'm}\,dx = \begin{cases} 0 \text{ für } n \neq n' \\ \dfrac{2}{2n+1}\dfrac{(n+m)!}{(n-m)!} \text{ für } n = n'.^{2)} \end{cases}$$

Da in $\mathfrak{B}_1$ $m' = m \pm 1$ und in $\mathfrak{B}_2$ $m' = m$ sein muß, zeigt es sich, daß die $\mathfrak{B}_1\,\mathfrak{B}_2$ nur dann von Null verschieden sind, wenn $n' = n \pm 1$. *Es ergibt sich also ebenso einfach das „Auswahlprinzip für die azimutale Quantenzahl" bei zentralsymmetrischen Problemen.* Die etwas langen Formeln für die $\mathfrak{B}_i$-Werte, welche nach Berücksichtigung von (20) entstehen, anzugeben lohnt nicht. Sie vereinfachen sich beträchtlich nach Ausführung der Summen in (30) an Hand des Pfeilschemas und es entsteht, wenn wir mit n die größere, mit $n' = n - 1$ die kleinere der beiden Zahlen bezeichnen aus (30) die einfache Formel

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix}_{l n\, l' n'} = \mathfrak{A} \cdot \frac{n}{3}\,. \tag{31}$$

Es fehlt nur noch die Auswertung des Integrals $\mathfrak{A}$. Dieselbe ist etwas mühsam. Denn nach (29) und (17) ausführlich geschrieben, handelt es sich um

$$\sqrt{\mathfrak{A}} = C_1 \cdot \int_0^\infty \varrho^{\frac{k+k'}{2}+2}\, e^{-(\sqrt{-A_{ln}}+\sqrt{-A_{l'n'}})\varrho} \cdot Q^{(k)}_{k+l}(2\sqrt{-A_{ln}}\,\varrho)\, Q^{(k')}_{k'+l'}(2\sqrt{-A_{l'n'}}\,\varrho)\,d\varrho$$

$$C_1 = r_0\,(2\sqrt{-A_{ln}})^{\frac{k+2}{2}}\,(2\sqrt{-A_{l'n'}})^{\frac{k'+2}{2}} \left\{(k+2l+1)(k'+2l'+1)\binom{k+l}{l}\binom{k'+l'}{l'}\Gamma(k+1)\,\Gamma(k'+1)\right\}^{-1/2}$$

und das ist nicht von dem einfachen Typus der Integrale [54],

---

1) Aus Nr. 3 und 4 S. 80 in Jahnke-Emde, Funktionentafeln, leicht abzuleiten.

2) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Bd. 1 Kap. 5 § 9.

weil die Argumente in den verschiedenen Faktoren des Integranden etwas verschiedene Werte haben. Führt man aber

$$(\sqrt{-A_{ln}} + \sqrt{-A_{l'n'}})\varrho = \sigma$$

als Integrationsvariable ein und schreibt

$$2\sqrt{-A_{ln}}\,\varrho = \sigma(1+\gamma) \qquad 2\sqrt{-A_{l'n'}}\,\varrho = \sigma(1-\gamma),$$

ferner

$$\frac{k+k'}{2} = \bar{k} \qquad k = \bar{k} + \beta \qquad k' = \bar{k} - \beta,$$

so werden β und γ kleine Größen von der Ordnung $x^{1/2}$ für β bzw. x für γ. Man kann dann

$$\sqrt{\mathfrak{A}} = C\int_0^\infty \sigma^{\bar{k}+2} e^{-\sigma} Q^{(\bar{k}+\beta)}_{\bar{k}+\beta+l}(\sigma[1+\gamma])\, Q^{(\bar{k}-\beta)}_{\bar{k}-\beta+l'}(\sigma[1-\gamma])\, d\sigma$$

nach β und γ entwickeln. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit, die Polynome Q (die mit abgeleiteten Laguerreschen Polynomen verwandt sind, vgl. B § 2 und 3) nicht nur nach ihrem Argument abzuleiten — das hat keine Schwierigkeit und führt auf denselben Polynomtypus — sondern auch nach ihrem oberen Index. Ein Blick auf (18), in welchem man speziell das Glied $\mu = l$ betrachten möge, zeigt aber, daß sich auch die erzeugende Funktion der so abgeleiteten Polynome unmittelbar angeben läßt:

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{\partial^\gamma Q^{(k+l-\mu)}_{k+l}(x)}{(\partial k)^\gamma} t^\mu = e^{-xt}(1+t)^{k+l}[\ln(1+t)]^\gamma.$$

Entwickelt man den Logarithmus, und benützt die eben gegebene Formel in der Entwicklung von $\sqrt{\mathfrak{A}}$, so ergibt sich $\sqrt{\mathfrak{A}}$ schließlich als sechsfache endliche Reihe von Integralen der Art:

$$J^{pqq'}_{ll'} = \int_0^\infty \sigma^{\bar{k}+p} e^{-\sigma} Q^{(\bar{k}+q)}_{\bar{k}+l}\, Q^{(\bar{k}+q')}_{\bar{k}+l'}\, d\sigma.$$

Sie sind nur unwesentlich verschieden von den Integralen [54], lassen sich ganz nach derselben Methode auswerten wie jene, und führen auf eine Formel ähnlich [72]. Dabei genügt es, jedes einzelne nach Potenzen von x zu ordnen und nur das erste Glied beizubehalten. Ferner zeigt es sich, daß die Integrale in der sechsfachen Summe von ganz verschiedener Größen-

ordnung sind und daß nur eine einfache Summe von höchstens drei Gliedern wesentlich beiträgt. Man findet schließlich für $l - l' = \Delta l \geqslant 0$

$$\mathfrak{A} = r_0^2 \left(\frac{\varkappa}{2}\right)^{\Delta l} \frac{l!}{l'!} \left\{ \sum_{p=0}^{\Delta l} \frac{\Delta l^p}{p!} (-1)^{\Delta l - p} \binom{2}{\Delta l - p} \right\}^2. \tag{32}$$

Beschränkt man sich auf die Fälle $\Delta l = 0, 1, 2, -$ (schon für $\Delta l = 2$ wäre grundsätzlich der Einfluß der „Störungsglieder" im Potential der Bindungskräfte zu berücksichtigen) — in denen die Klammer jedesmal den Wert 1 hat, so ergibt sich nach (31) und (32) als Formel für die Intensitätsfaktoren

$$\left.\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix}\right| = r_0^2 \left(\frac{\varkappa}{2}\right)^{\Delta l} \frac{l!}{l'!} \cdot \frac{n}{8} \cdot \tag{33}$$
$$l n l' n'$$

Darin ist nicht nur die Intensitätsformel von R. H. Fowler[1]) *und F. London und H. Hönl*[2]) *für die Intensitäten der Linien einer Teilbande (ohne Nullzweig) enthalten, sondern auch eine Abhängigkeit von der Oszillationsquantenzahl.* Sie sagt aus, daß die Kombination $\Delta l = 0$ (reine Rotationsbande) an Intensität stark bevorzugt ist, und daß der Intensitätsfaktor mit wachsendem Δl (Rotationsschwingungsbanden) stark abnimmt. Denn $\varkappa/2$ ist eine kleine Größe von der Ordnung 10^{-2}. Freilich ist zu bedenken, daß es sich dabei immer nur um Intensitäts*faktoren* handelt, nicht um absolute Intensitäten, so daß schon der zu erwartende weitere Faktor ν^4 diese Abnahme stark abschwächen wird; zweitens, daß die Rechnung nur für das ultrarote Gebiet Geltung hat und durch einen „Elektronenterm" möglicherweise völlig abgeändert wird. Im übrigen ist die Abhängigkeit von Δl genau die korrespondenzmäßig erwartete, wenn man annimmt, daß die Oszillationen den Kernabstand der Atome nur wenig zu ändern vermögen und in erster Näherung harmonisch verlaufen.

Zur selben Intensitätsformel kommt man auch, wenn man nicht vom Kratzerschen Ansatz des Potentials, sondern von der Vorstellung des Moleküls als gestörtem harmonischen Oszillator ausgeht. Im Gegensatz zur Frequenzberechnung

1) Phil. Mag. 49. S. 1272. 1925.
2) Ztschr. f. Phys. 33. S. 803. 1925.

gestaltet sich die Rechnung hier aber *nicht* einfacher. Schon für $\Delta l = 2$ ist nicht nur die Störung erster und zweiter Ordnung der Eigenwerte, sondern auch die erster und zweiter Ordnung der Eigenfunktionen heranzuziehen und das ist ziemlich weitläufig.

§ 3. Das kontinuierliche Spektrum

Von verschiedenen Seiten wurde auf die vermehrte Bedeutung hingewiesen, welche den kontinuierlichen Spektren in der neuen Mechanik, sei sie nun Wellenmechanik oder im Gewand der Matrizen, zukommt. Born, Heisenberg und Jordan[1]) haben die Definition der entsprechenden Matrizenelemente angegeben und zur Orientierung auf die mathematischen Arbeiten von Hellinger verwiesen. Hr. Prof. H. Weyl stellte mir freundlicherweise eigene Arbeiten zur Verfügung, aus denen alles vom Standpunkt der Wellenmechanik aus notwendige hervorgeht.[2]) Die nachfolgende Darstellung strebt indessen weniger mathematische Strenge als möglichste Einfachheit an.

Eine gewöhnliche Sturm-Liouvillesche Differentialgleichung

$$L[y] + DEy = (Py)' - Qy + DEy = 0 \tag{34}$$

mit der „Dichtefunktion" $D(x)$ besitze für ein sich ins Unendliche erstreckendes Grundgebiet (wir nehmen wie in unserem Beispiel an von $x = 0$ bis ∞) sowohl ein „Punktspektrum" von Eigenwerten E_k, als ein „Streckenspektrum" kontinuierlich variabler Eigenwerte E (letzteres z. B. für alle $E > 0$, während die E_k sämtlich < 0 seien). Die zu den diskreten Eigenwerten E_k gehörigen Lösungen der Differentialgleichung seien $u_k(x)$. Wir nehmen sie zunächst *nicht* als normiert an, um die Analogie zu den einem Eigenwert E des Streckenspektrums

---

1) Ztschr. f. Phys. 35. S. 557. 1926.

2) H. Weyl, Über gewöhnliche Differentialgleichungen mit Singularitäten und die zugehörigen Entwicklungen willkürlicher Funktionen. Math. Ann. 68. S. 220. 1910. Eine Fortsetzung dieser Arbeit in den Nachrichten der Göttinger Ges. Wiss. 1910. Diese beiden Arbeiten sind für die Diskussion der Differentialgleichungen mit Singularitäten als Ränder des Grundgebiets grundlegend.

zugehörigen Lösungen $u(E, x)$ vollständig zu machen. Es wird sich aber als zweckmäßig erweisen, aus beiden durch Hinzufügen einer von x unabhängigen Normalamplitude p_k bzw. $\psi(E)$ die normierten Eigenfunktionen zu bilden:

$$\begin{cases} U_k = p_k u_k, \\ U(E, x) = \psi(E) u(E, x). \end{cases} \tag{35}$$

Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist die Darstellung einer willkürlichen Funktion durch „Fouriersumme" und „Fourierintegral":

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k U_k + \int_0^{\infty} \gamma(E)\, U(E, x)\, dE. \tag{36}$$

Um den Existenzbeweis für diese Entwicklung kümmern wir uns nicht, er ist z. B. in den oben genannten Weylschen Arbeiten enthalten und kann geführt werden, wenn die Funktion f gewisse minimale Anforderungen erfüllt.

Wäre in (36) nur die Summe vorhanden, so erhielte man den Koeffizienten c_l nach Multiplikation der Gleichung mit $D U_l$ und Integration über das Grundgebiet zu

$$c_l = \int D f U_l\, dx. \tag{37}$$

Dabei ist die aus (34) leicht zu beweisende Orthogonalitätsbeziehung benützt

$$\int D U_k U_l\, dx = 0 \quad \text{für} \quad k \neq l \tag{38}$$

und die Normalamplitude p_k wurde so gewählt —

$$p_k = \left(\int D u_k^2\, dx \right)^{-1/2}$$

— daß

$$\int D U_l^2\, dx = 1. \tag{39}$$

Versuchen wir das Verfahren zur Koeffizientenbestimmung auf die Darstellung durch Summe und Integral zu übertragen. Um den Vergleich zwischen beiden möglichst eng zu führen, zerlegen wir das Integrationsgebiet in eine lückenlose Folge infinitesimaler Abschnitte $\Delta_n E$ $(n = 1, 2 \ldots \infty)$. ε_n sei ein Eigenwert, der dem n-ten Intervall angehört, sonst aber be-

liebig ist. Wir fassen nun das Integral als Grenzwert einer Summe auf:

$$(40) \qquad f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k U_k + \lim_{\Delta_n E \to 0} \sum_{n=1}^{\infty} \gamma(\varepsilon_n) \Delta_n F(x).$$

Die $\Delta_n F_{(x)}$, die von der Größenordnung $\Delta_n E$ sind, heißen *„Eigendifferentiale"*. Sie spielen im kontinuierlichen Gebiet dieselbe Rolle, wie die Eigenfunktionen des diskreten Spektrums dort. *Es liegt nahe, und doch wäre es durchaus verkehrt, sich darunter einfach die Funktionen*

$$U(\varepsilon_n, x) \cdot \Delta_n E$$

vorzustellen. Daß das nicht geht, zeigt ein Blick auf die Lösungen $u(A, \varrho)$ des Molekülsproblems, deren asymptotische Darstellung für große ϱ-Werte in den Gleichungen (24) und (25) enthalten ist. Abgesehen von einem im Augenblick unwesentlichen Faktor haben sie im Gebiet großer ϱ-Werte die Gestalt

$$T_{(A)} \cos\delta + S_{(A)} \sin\delta,$$

wobei

$$\delta = \varrho\sqrt{A} + \frac{1}{x^3\sqrt{A}} \ln\varrho.$$

Diese Ausdrücke sind keine gleichmäßig stetigen Funktionen des Eigenwerts A. Vielmehr wird in einem noch so kleinen Intervall ΔA ihr Funktionswert für genügend großes ϱ um endliche Beträge schwanken. Es wäre also falsch, ihnen für das ganze Intervall ΔA einen festen Wert α von A beizulegen, auch wenn der Abschnitt ΔA noch so klein gemacht wird. Physikalisch gesprochen: Die Eigenschwingungen aus dem kontinuierlichen Bereich ergeben nur deshalb nach außen genügend stark abklingende Schwingungsformen, weil eine auch noch so kleine kontinuierliche Folge von ihnen in genügender Entfernung vom Molekül sich durch Interferenz vernichtet. Das ist der Grund, weshalb in allen Abhandlungen über den Gegenstand den diskreten Eigenfunktionen nicht einfach die „kontinuierlichen" Lösungen der Differentialgleichung (mal einem Intervall des Streckenspektrums) an die Seite gestellt werden, *sondern Integrale dieser Lösungen über ein Intervall,* eine Vorstellung, die im ersten Augenblick etwas Befremdendes hat.

Man hat also in (40) unter den Eigendifferentialen nicht

$$U(\varepsilon_n, x) \cdot \Delta_n E,$$

sondern die Funktionen

$$\Delta_n F = \int_{\Delta_n E} U(\varepsilon x)\, d\varepsilon = \int_{\Delta_n E} \psi(\varepsilon)\, u(\varepsilon x)\, d\varepsilon \tag{41}$$

zu verstehen.[1]) Tut man das aber, so ist die Auffassung (40) voll berechtigt. Es läßt sich zeigen, daß sowohl die U_k als auch alle $\Delta_n F$ deren zugehörige Intervalle $\Delta_n E$ sich nicht überschneiden, *sämtlich orthogonal zueinander sind.* Diese Eigenschaft bringen wir *gleichzeitig mit der Normierungsforderung* in den Gleichungen zum Ausdruck

$$\left\{ \int D\, U_k\, U_l\, dx = \begin{vmatrix} 0 & \text{für} & k \neq l \\ 1 & \text{für} & k = l \end{vmatrix} \right. \tag{42}$$

$$\int D\, U_k\, \Delta_n F\, dx = 0 \tag{43}$$

$$\left\{ \frac{1}{\Delta_n E} \int D\, \Delta_n F\, \Delta_m F\, dx = \begin{vmatrix} 0 & \text{für} & n \neq m \\ 1 & \text{für} & n = m^2) \end{vmatrix} \right. \tag{44}$$

Diese Gleichungen (die beiden ersten sind nur Wiederholungen von (38) und (39)) bilden zusammen erst das vollständige System der Orthogonalitäts- und Normierungsbeziehungen.

Die Koeffizientenbestimmung für die Reihe (40) erfolgt jetzt genau nach dem Muster von (37). Man erhält einerseits

$$c_l = \int Df \cdot U_l\, dx,$$

---

1) Der Unterschied ist der zwischen

$$\sin(Ex) \cdot \Delta E \quad \text{und} \quad \int_{\Delta E} \sin(\varepsilon x)\, d\varepsilon = \frac{\cos([E + \Delta E]x) - \cos(Ex)}{x}.$$

Er kann für beliebig großes x nicht zum Verschwinden gebracht werden.

2) Es könnte zunächst scheinen, als ob für die Normierung

$$\frac{1}{(\Delta_n E)^2} \int D(\Delta_n F)^2\, d\tau = 1$$

zu fordern wäre. Daß dem nicht so ist, sieht man, indem man etwa alle die Gleichungen (44) addiert und als Normierungsforderung erhält

$$\frac{1}{\Delta_n E} \int D\, \Delta_n F \left(\sum_1^\infty \Delta_m F \right) d\tau = 1.$$

andererseits nach Multiplikation mit $\Delta_n F$ und Integration über das Grundgebiet

$$\gamma(\varepsilon_n) = \frac{1}{\Delta_n E} \int D f \, \Delta_n F \, dx,$$

woraus sich im Limes $\Delta_n E \longrightarrow 0$ γ als kontinuierliche Funktion von E ergibt:

$$\gamma(E) = \lim_{\Delta \to 0} \frac{1}{\Delta} \int D f \int_E^{E+\Delta} \psi(\varepsilon) u(\varepsilon x) \, d\varepsilon \, dx. \tag{45}$$

Reihe (36) nimmt die Gestalt an:

$$\begin{cases} f(x) = \sum U_k(x) \int D(\xi) f(\xi) U_k(\xi) \, d\xi \\ \quad + \int_0^{\infty} U(E, x) \lim_{\Delta \to 0} \frac{1}{\Delta} \int D(\xi) f(\xi) \int_E^{E+\Delta} U(\varepsilon, \xi) \, d\varepsilon \, d\xi \, dE. \end{cases} \tag{46}$$

Das oben Gesagte sollte dazu dienen, um den etwas fremdartigen Begriff der Eigendifferentiale: Integrale der Lösungen über einen infinitesimalen Bereich des Streckenspektrums, zu erläutern. Es schien angezeigt, darüber einige Worte zu sagen, weil in der Literatur häufig von diesem Begriff Gebrauch gemacht wird.

Gehen wir jetzt daran, die oberen Gleichungen (42) bis (44) zu beweisen, die unteren zur Bestimmung der Normierungsfaktoren $p_k \psi(E)$ zu benutzen.

Zunächst läßt sich in Gleichung (43) die Integrationsfolge vertauschen

$$\int_{\Delta_n E} \int D \, U_k \, U(\varepsilon, x) \, dx \, d\varepsilon = 0.$$

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Gleichung folgt aber, weil sich aus der Differentialgleichung die einfachere wird ableiten lassen:

$$\int D \, U_k \, U(\varepsilon, x) \, dx = 0. \tag{47}$$

Ferner ist es auch in (44) möglich, die Integration nach ε über das Intervall $\Delta_n E$ mit derjenigen nach x zu vertauschen, so daß

$$\frac{1}{\Delta_n E} \int_{\Delta_n E} \left[\int D \, \psi(\varepsilon) u(\varepsilon, x) \int_{\Delta_m E} \psi(E) u(E, x) \, dE \, dx \right] d\varepsilon = \begin{cases} 0 \text{ für } n \neq m \\ 1 \text{ für } n = m \end{cases}$$

zu verlangen ist.[1]) *Das kann aber für beliebig ausgedehnte Δ, k nur dann richtig sein, wenn*

$$\left\{ \int D\,\psi(\varepsilon)\,u(\varepsilon,x)\int_{\Delta}\psi(E)\,u(E,x)\,dE\,dx = \right| \begin{matrix} 0 \\ 1 \end{matrix}, \tag{48}$$

je nachdem der Eigenwert ε dem Intervall Δ des Streckenspektrums nicht angehört bzw. angehört. Über die Größe von Δ ist dabei nichts mehr vorausgesetzt, es kann z. B. auch das ganze Streckenspektrum überdecken. Die Gleichungen (42), (47) und (48) ersetzen das System (42) bis (44) völlig, nur lassen sie den Begriff des Eigendifferentials nicht so deutlich hervortreten. Sie folgen wie wir jetzt zeigen werden entweder aus der Differentialgleichung, oder dienen zur Bestimmung der noch unbekannten Funktion ψ.

Wir setzen in die Differentialgleichung (34) vier verschiedene Eigenwerte (zwei aus dem Punkt-, zwei aus dem Streckenspektrum) samt den zugehörigen Eigenfunktionen ein.

		I	II	III
$L[U_k] + D E_k U_k$	$= 0$	U_l	$U(E)$	
$L[U_l] + D E_l U_l$	$= 0$	$-U_k$		
$L[U(E)] + D E U(E)$	$= 0$		$-U_k$	$U(\varepsilon)$
$L[U(\varepsilon)] + D \varepsilon U(\varepsilon)$	$= 0$			$-U(E)$

Multiplizieren und Addieren je zwei der erhaltenen Gleichungen wie in den Spalten I, II, III angegeben und finden *aus Spalte I* nach Integration über das Grundgebiet:

$$(E_k - E_l)\int D\,U_k\,U_l\,dx = 0.$$

Daraus folgt für $k \neq l$ die obere Gleichung (42), während aus der unteren sich p_k wie früher angegeben bestimmt; *aus Spalte II* nach Integration über das Grundgebiet

$$(E_k - E)\int D\,U_k\,U(E)\,dx = 0,$$

---

1) Dagegen würde es nicht möglich sein, auch die zweite Integration nach E mit derjenigen nach x zu vertauschen, denn das Integral

$$\int D\,\psi(E)^2\,u^2(E,x)\,dx$$

existiert nicht, kann also auch nicht zur Bestimmung von ψ dienen.

also Gleichung (47); *aus Spalte III,* zunächst ohne Integration:

$$U(\varepsilon)[PU(E)]' - U(E)[PU(\varepsilon)]' = (\varepsilon - E)\,D\,U(E)\,U(\varepsilon).$$

Dividiert man mit $(\varepsilon - E)$, integriert zunächst nach E über ein Gebiet Δ des kontinuierlichen Spektrums und dann nach x über das Grundgebiet, so resultiert gerade der Ausdruck (48):

$$\left\{\begin{aligned}&\int D\,\psi(\varepsilon)\,u(\varepsilon x)\int_{\Delta}\psi(E)\,u(Ex)\,dE\,dx\\&\quad=\int dx\left\{\int_{\Delta}\frac{\psi(E)\,\psi(\varepsilon)}{E-\varepsilon}\left[u(E)\,(Pu(\varepsilon)]' - u(\varepsilon)\,(Pu(E)]'\right]dE\right\}.\end{aligned}\right. \tag{49}$$

Wir haben zu zeigen, daß er entweder verschwindet — wenn ε nicht im Gebiet Δ liegt — oder bei geeigneter Wahl von ψ den Wert 1 annimmt, wenn ε in Δ liegt. *Wir beschränken den Beweis und die Bestimmung von ψ jedoch auf das Beispiel des Molekülproblems, verlassen also fortan die allgemeinen Formeln.*[1])

Demgemäß verstehen wir unter $u(E,x)$ die vom Eigenwert A der Differentialgleichung (28) und der Variablen $x \equiv \varrho$ abhängige Lösung $u_{nm}(A)$, welche nach (27) bis auf den jetzt unwesentlichen Faktor

$$a_\vartheta\, a_\varphi\, P_{nm}(\cos\vartheta)\cdot\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}(m\varphi),$$

den wir weglassen und erst später wieder zufügen, lautet:

$$u_{nm}(A,\varrho) = a_r\,\varrho^{\frac{s-1}{2}}\,G_n(A,\varrho).$$

$G_n(A,\varrho)$ ist aber für große ϱ-Werte durch (25) gegeben, so daß man schreiben kann

$$\left\{\begin{aligned}&u(A,\varrho)\sim\frac{T_{(A)}\cos\delta + S_{(A)}\sin\delta}{\varrho},\\&\delta = \varrho\sqrt{A} + \frac{1}{\varkappa^2\sqrt{A}}\ln\varrho.\end{aligned}\right. \tag{50}$$

$S(A)$ und $T(A)$ gehen aus (24) hervor. a_r ist nichts anderes als die normierende Funktion $\psi(A)$ mal $r_0^{-s/2}$. Ferner ist P nach Ausweis der Differentialgleichung (28)

$$P = \varrho^2. \tag{51}$$

1) Die Rechnung ist trotzdem typisch für Differentialgleichungen mit Singularitäten an den Grenzen des Grundgebiets, wenn sie vom „Grenzpunkttypus" sind.

Zur Berechnung von (49) vertauschen wir rechts die Integrationsfolge. Das geht aber, wie schon bemerkt, nicht ohne weiteres, weil nach (50) und (51) in die eckige Klammer von (49) auch Glieder mit einem einfachen Sinus oder Cosinus zu stehen kommen, deren Integral für $\varrho = \infty$ keinen angebbaren Wert hat. Wir führen daher das Integral zunächst nur bis zu einem bestimmten großen Wert ϱ, integrieren dann nach dem Eigenwert und gehen nachträglich zur Grenze $\varrho \to \infty$ über. Durch diesen Kunstgriff erreicht man, daß bei der Integration nach dem Eigenwert die relativ einfache asymptotische Darstellung von $u(A, \varrho)$ verwendet werden kann.

Zunächst entsteht aus (49)

$$\lim_{\varrho \to \infty} \int_A \frac{\psi(A)\psi(\alpha)}{A-\alpha} \left[P(u(A)u(\alpha)' - u(\alpha)u(A)')\right]_0^{\varrho} dA. \tag{52}$$

An der unteren Grenze Null verschwindet die in der eckigen Klammer stehende Funktion, an der oberen darf die asymptotische Darstellung (50) verwendet werden. Wir beschränken uns auf die Glieder, die im Limes $\varrho \longrightarrow \infty$ nicht ohnehin verschwinden und erhalten als Wert der eckigen Klammer[1])

$$\begin{aligned}[]^{\varrho} = {} & (T_A \cos\delta_A + S_A \sin\delta_A)(S_\alpha \cos\delta_\alpha - T_\alpha \sin\delta_\alpha)\,\delta_\alpha' \\ & - (T_\alpha \cos\delta_\alpha + S_\alpha \sin\delta_\alpha)(S_A \cos\delta_A - T_A \sin\delta_A)\,\delta_A'.\end{aligned}$$

Nach einiger Umrechnung ergibt sich der Integrand in (52) zu

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\psi(A)\psi(\alpha)}{A-\alpha} \Big\{ & \cos\delta_A \cos\delta_\alpha\,(T_A S_\alpha \delta_\alpha' - T_\alpha S_A \delta_A') \\ & - \sin\delta_A \sin\delta_\alpha\,(S_A T_\alpha \delta_\alpha' - S_\alpha T_A \delta_A') \\ & + \sin(\delta_A - \delta_\alpha)(S_A S_\alpha + T_A T_\alpha)\frac{(\delta_A' + \delta_\alpha')}{2} \\ & - \sin(\delta_A + \delta_\alpha)(S_A S_\alpha - T_A T_\alpha)\frac{(\delta_A' - \delta_\alpha')}{2} \Big\}. \end{aligned}\right. \tag{53}$$

Nun sind die Funktionen S, T, $\delta' = \frac{d\delta}{d\varrho}$ (letzteres für große ϱ genommen) und wie wir im voraus annehmen wollen, auch ψ, stetige, langsam veränderliche Funktionen des Eigenwerts (vgl. 24), während andererseits δ für großes ϱ sich rapid mit A bzw. α ändert, so daß die trigonometrischen Faktoren bei der Integration nach dem Eigenwert außerordentlich schnell os-

1) Die Schreibweise T_A, δ_ω ... steht an Stelle der ausführlicheren $T(A)$, $\delta(\alpha)$, ...

zillieren. *Daher zeigt sich als erstes Resultat*, daß alle Integrationsgebiete, die nicht in der unmittelbaren Umgebung der Stelle $A = \alpha$ liegen, nur einen äußerst kleinen Beitrag zum Integral (52) liefern, der in der Grenze $\varrho \longrightarrow \infty$ verschwindet. *Liegt α nicht im Gebiet Δ, so ist daher der Wert des Ausdrucks (52) Null und die obere Gleichung (48) ist für unser Beispiel bewiesen.*

Betrachtet man aber die nächste Umgebung der Stelle $A = \alpha$, so gilt das Gesagte unverändert für den 1., 2. und 4. Posten in (53), denn sie alle haben als Faktor der trigonometrischen Funktion eine endlich bleibende Funktion. Einzig der 3. Posten ist mit einem über alle Grenzen wachsenden Faktor behaftet. Er liefert einen Beitrag zum Integralwert, den wir ohne merklichen Fehler schreiben dürfen:

$$\lim_{\varrho \to \infty} \psi_{(\alpha)}^2 [S_{(\alpha)}^2 + T_{(\alpha)}^2] \delta_{(\alpha)}' \int_{\alpha-\eta}^{\alpha+\eta} \frac{\sin\left[\varrho(\sqrt{A} - \sqrt{\alpha}) + \frac{\ln \varrho}{\varkappa^3}\left(\frac{1}{\sqrt{A}} - \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right)\right]}{A - \alpha} dA$$

oder, mit

$$\varrho(\sqrt{A} - \sqrt{\alpha}) = x \qquad b = \frac{\ln \varrho}{\varkappa^3 \sqrt{A\alpha} \cdot \varrho}$$

$$\psi^2 [S^2 + T^2] \sqrt{\alpha} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x \cos b x}{x} dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos x \sin b x}{x} dx \right\}.$$

Von den beiden Integralen gibt aber, weil b eine verschwindend kleine Größe ist, das zweite Null, das erste den Wert π.[1])

Damit ist auch die Bestimmung der normierenden Funktion $\psi(\alpha)$ durchgeführt. Es kommt

$$\psi(\alpha)^2 = \frac{1}{\pi \sqrt{\alpha}} [S_{(\alpha)}^2 + T_{(\alpha)}^2]^{-1} \qquad \text{und nach (24)}$$

$$(54) \qquad = \frac{2}{\pi} \frac{1}{(2\sqrt{\alpha})^k} e^{\frac{4\pi}{\varkappa^3 \sqrt{\alpha}}} \cdot \frac{\prod_{t=0}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{\varkappa^4 \alpha \left(\frac{k+1}{2} + t\right)^2}\right)}{\Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right)^2 \cdot e^{\frac{\pi}{\varkappa^3 \sqrt{\alpha}}}}.$$

1) Vgl. etwa E. Madelung, Die math. Hilfsmittel des Physikers, Berlin (Springer).

§ 4. Die Intensitätsfaktoren des Affinitätsspektrums

Unter Miteinbeziehung des kontinuierlichen Spektrums hat man für die allgemeine Schwingung Ψ des Wellenvorgangs zu schreiben:

$$(55)\quad \Psi = \sum_{l=1}^{\infty} a_l u_l e^{2\pi i\left[\frac{E_l}{h}t+\delta_l\right]} + \int_0^{\infty} \alpha(E)\,u(E)\,e^{2\pi i\left[\frac{E}{h}t+\delta(E)\right]}dE.$$

Nach dem grundlegenden Ansatz (1) ist dann die q-Komponente des elektrischen Moments proportional dem Raumintegral

$$\mathfrak{M}_q \sim \int q\,\Psi\,\overline{\Psi}\,d\tau.$$

Bildet man das Integral mit Hilfe der obigen Formel für Ψ, so überzeugt man sich leicht, daß der zeitlich veränderliche Teil des Moments in drei verschiedene Gruppen von Partialschwingungen zerfällt, *die erstens zur Ausstrahlung eines Linienspektrums, zweitens eines daran anschließenden kontinuierlichen Spektrums*, und *drittens eines kontinuierlichen Untergrunds* Anlaß geben. Sie sind nach wachsenden Frequenzen hin begrenzt, wenn dies auf (55) zutrifft.

Mit den Abkürzungen

$$\nu_{lj} = \frac{E_l - E_j}{h} \qquad \nu_{Ej} = \frac{E - E_j}{h} \qquad \delta_{Es} = \delta(E) - \delta(\varepsilon)\ldots$$

wird

$$(56)\quad \mathfrak{M}_q \sim \begin{cases} \text{zeitlich konstante Glieder} \\ + \sum_l \sum_j a_l a_j e^{2\pi i[\nu_{lj}t+\delta_{lj}]}(q^{lj}) \\ + \sum_l \int_0^{\infty} a_l\,\alpha(E)\,e^{2\pi i[\nu_{El}t+\delta_{El}]}(q^{El})\,dE \\ + \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \alpha(E)\,\alpha(\varepsilon)\,e^{2\pi i[\nu_{Es}t+\delta_{Es}]}(q^{Es})\,ds\,dE. \end{cases}$$

Dabei sind die Größen q^{ik} — die Heisenbergschen Matrixelemente — bestimmt durch (die $u_l\,u(E)$ seien normiert)

$$q^{lj} = \int q\,u_l\,u_j\,d\tau,$$

$$(57)\quad q^{El} = \lim_{\Delta\to 0}\frac{1}{\Delta}\int q\,u_l\left[\int_E^{E+\Delta} u(\eta)\,d\eta\right]d\tau,$$

was praktisch wohl immer geschrieben werden darf

$$q^{Ei} = \int q\, u_i\, u(E)\, d\tau$$

$$q^{Ee} = \lim_{\substack{\Delta E \to 0 \\ \Delta \varepsilon \to 0}} \frac{1}{\Delta E\, \Delta \varepsilon} \int q \int_{\varepsilon}^{\varepsilon + \Delta \varepsilon} u(\eta)\, d\eta \int_{E}^{E + \Delta E} u(\xi)\, d\xi\, d\tau\,.$$

Aus (56) geht in einfachster Weise, durch gliedweise Multiplikation mit dem zugehörigen $4\pi^2 \nu_{ik}^2$ die Größe $\ddot{\mathfrak{M}}_q$ hervor, welche für die Intensität der Ausstrahlung maßgebend ist. Nach der Elektrodynamik ist letztere gegeben durch

$$J = \frac{2}{3c^3}\, \ddot{\mathfrak{M}}^2.$$

Zerfällt nun $\ddot{\mathfrak{M}}$ in ein Spektrum diskreter und kontinuierlicher Eigenschwingungen:

$$(58) \qquad \ddot{\mathfrak{M}} = \sum A_i \cos 2\pi [\nu_i t + \delta_i] + \int_0^\infty A(\nu) \cos 2\pi [\nu t + \delta(\nu)]\, d\nu,$$

so ist es physikalisch auf eine einzige Weise sinnvoll, die ausgestrahlte Energie auf die verschiedenen diskreten und kontinuierlichen Frequenzen in Anrechnung zu bringen: Die Intensität der diskreten Linien ist proportional A_i^2, während im kontinuierlichen Bereich die Intensität, die auf ein Frequenzintervall zwischen ν und $\nu + d\nu$ entfällt, proportional $A(\nu)^2\, d\nu$ zu setzen ist. *Für den letzteren Ansatz ist indessen wesentlich, daß das kontinuierliche Spektrum ähnlich* (58) *in der Skala der Schwingungszahlen vorliegt.* Ist man durch die analytische Behandlung des Schwingungsvorgangs auf eine Eigenwertskala E geführt worden, die in beliebiger Funktionalbeziehung zur Skala der Schwingungszahlen steht

$$E = \varphi(\nu),$$

so gibt keineswegs das Quadrat der gefundenen Amplitude $A(E)$ multipliziert mit dem Intervall ΔE, die auf dieses entfallende Intensität! Man hat also nötigenfalls das Spektrum erst in die Skala der ν umzurechnen.

In jedem Fall gehen die quadrierten Matrixelemente als *ein* Faktor in die Intensität ein, wir berechnen daher weiter

unten die zum Affinitätsspektrum gehörigen Größen $|q^{n_i}|^2$. Man muß sich jedoch vor Augen halten, daß die Beobachtung möglicherweise eine Überlagerung vieler kontinuierlicher Spektren enthält, z. B. die kontinuierliche Absorption von Molekülen, die sich in verschiedenen Ausgangszuständen befinden. Das kommt in Formel (56) dadurch zum Ausdruck, daß vor dem Integralzeichen des mittleren Postens noch die Vorschrift zur Summenbildung steht. Ob die Überlagerung stattfindet und in welcher Weise, hängt analytisch ab von der Bestimmung der Koeffizienten $a_l\,\alpha(E)$ und der Phasen δ, in denen überhaupt alle wesentlichen Bedingungen des Experiments stecken und ohne deren Diskussion jede Intensitätsaussage unvollständig bleibt. Das drängt sich bei der Betrachtung kontinuierlicher Spektren noch mehr auf, als im Fall des Linienspektrums, weil Emission und Absorption des kontinuierlichen Teils meist mit extrem aperiodischen Vorgängen verbunden sind, wie Dissoziation oder Assoziation des Moleküls und weil diese zu ihrer Beschreibung ganz charakteristische Amplituden- und Phasenbeziehungen erfordern.

Die quadrierten Matrixelemente (57) führen bei näherer Ausrechnung auf Produkte der Art (30), oder, da nur die Bedeutung des Faktors $\mathfrak{A}$ eine andere ist, auch auf (31).

Der Faktor $\mathfrak{A}$ bedeutet jetzt

$$\sqrt{\mathfrak{A}} = C_2 \lim_{\Delta \to 0} \frac{1}{\Delta} \int \varrho^{\frac{k+k'}{2}+2} G_{ln}(\varrho) \int_a^{a+\Delta} \psi(A)\, G_{n'}(A, \varrho)\, dA\, d\varrho \quad ^{1})$$

$$C_2 = r_0 \frac{(2\sqrt{-Al_n})^{\frac{k+2}{2}}}{\sqrt{k+2l+1}}.$$

Die Integrationsfolge ist hier vertauschbar und dabei kommt der Grenzprozeß in Wegfall:

$$\sqrt{\mathfrak{A}} = C_2\, \psi(\alpha) \int_0^{\infty} \varrho^{\frac{k+k'}{2}+2} G_{ln}(\varrho)\, G_{n'}(\alpha, \varrho)\, d\varrho .$$

---

1) Es ist notwendig, den miteinander multiplizierten Eigenfunktionen *verschiedene* n und $n' = n \pm 1$, bzw. k und k' zuzuschreiben. Die gestrichenen Größen beziehen sich auf das Eigendifferential.

Wir benützen jetzt Formel (17') für $G_{in}(\varrho)$, ferner Formel (23) für $G_{\nu'}(\alpha, \varrho)$. Schließlich kehren wir die Integrationsfolge in erlaubter Weise um und erhalten

$$\sqrt{\mathfrak{A}} = C_2\, \psi(\alpha)\, C \oint (z - \sqrt{-A_{in}})^{k+1} (z + \sqrt{-A_{in}})^{-(k+1)} \cdot$$

$$\int_{-i\sqrt{\alpha}}^{+i\sqrt{\alpha}} \frac{i}{2} (\zeta - i\sqrt{\alpha})^{\frac{k'-1}{2} - \frac{i}{\varkappa^3\sqrt{\alpha}}} (\zeta + i\sqrt{\alpha})^{\frac{k'-1}{2} - \frac{i}{\varkappa^3\sqrt{\alpha}}} \cdot$$

$$\int_0^\infty \varrho^{\frac{k+k'}{2}+2} e^{(z+\zeta)\varrho}\, d\varrho\, d\zeta\, dz\,.$$

Das innerste Integral (nach ϱ) läßt sich auswerten, wenn man annimmt, daß der Realteil von $(z + \zeta)$ negativ ist, was mit den beabsichtigten Integrationswegen wohl verträglich ist. Es wird

$$\left[\frac{1}{-(z+\zeta)}\right]^{\frac{k+k'}{2}+3} \Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right)$$

Das nächste Integral gibt mit Benützung dieses Werts, wenn man es nach $(z + \sqrt{-A_{in}})$ entwickelt

$$\Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right) \sum_{\mu=0}^{\infty} \binom{\frac{k+k'}{2}+2+\mu}{\mu} (z+\sqrt{A_{in}})^{\mu} J_\mu\,,$$

$$(59) \qquad J_\mu = \frac{i}{2} \int_{-i\sqrt{\alpha}}^{+i\sqrt{\alpha}} \frac{(\zeta - i\sqrt{\alpha})^{\frac{k'-1}{2} - \frac{i}{\varkappa^3\sqrt{\alpha}}} (\zeta + i\sqrt{\alpha})^{\frac{k'-1}{2} + \frac{i}{\varkappa^3\sqrt{\alpha}}}}{[-(\zeta - \sqrt{-A_{in}})]^{\frac{k+k'}{2}+3+\mu}}\, d\zeta.$$

Die Diskussion des Faktors J_μ sparen wir uns noch auf und schreiten erst zur dritten Integration, das ist die Residuenbildung. Es ergibt sich, wenn auch noch die normierende Funktion $\psi(\alpha)$ mit ihrem Wert (54) eingesetzt wird:

$$
(60)\quad \left\{
\begin{aligned}
\mathfrak{A} = r_0^2 \cdot \frac{2^{k-k'+3}}{\pi} \cdot \frac{\sqrt{-A_{ln}}^{k+2}}{\sqrt{\alpha}^{k'}\,(k+2l+1)\binom{k+l}{l}} \cdot \\
\cdot \frac{\Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right)^2}{\Gamma(k+1)} \cdot \frac{\prod_{t=0}^{\infty}\left(1+\frac{1}{x^4\alpha\left(\frac{k'+1}{2}+t\right)^2}\right)}{\Gamma\left(\frac{k'+1}{2}\right)^2 e^{\frac{\pi}{x^2\sqrt{\alpha}}}} \cdot e^{\frac{4\pi}{x^2\sqrt{\alpha}}} \cdot \\
\cdot \left\{\sum_{p=0}^{l}\binom{k+l}{l}\binom{\frac{k+k'}{2}+2+l-p}{l-p}(-2\sqrt{-A_{ln}})^{l-p} J_{l-p}\right\}^2 .
\end{aligned}
\right.
$$

Dem Faktor J_μ läßt sich nun entweder mit $\zeta = i\sqrt{\alpha}\,x$ eine reelle Gestalt geben:

$$
(61)\quad J_\mu = \frac{-\sqrt{\alpha}^{k'} e^{\frac{-\pi}{x^2\sqrt{\alpha}}}}{2\cdot(\sqrt{-A_{ln}})^{\frac{k+k'}{2}+3+\mu}} \cdot L_\mu ,
$$

$$
L_\mu = \int_{-1}^{+1} \frac{(1-x^2)^{\frac{k'-1}{2}} \cos\chi(x)}{\left(1+\frac{\alpha}{-A_{ln}}x^2\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{k+k'}{2}+3+\mu\right)}}\, dx ,
$$

$$
\chi(x) = \frac{1}{x^2\sqrt{\alpha}} \ln\frac{1+x}{1-x} + \left(\frac{k+k'}{2}+3+\mu\right) \operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{\alpha}{-A_{ln}}}\, x .
$$

Dies Integral stellt sich aber als schwer abschätzbar heraus und ist nur mitgeteilt, weil es für allgemeine Zahlen $k\,k'$ Geltung hat.

Andererseits läßt sich in einem Spezialfall das Integral (59) *auf komplexem Weg auswerten*; wenn nämlich die ohnehin großen Zahlen k' und $\frac{k+k'}{2}$ *ganzzahlig* sind. Das gestattet wohl auch eine Abschätzung für den allgemeineren Fall.[1]) Der

1) Man kann Bedenken haben, ob diese Abschätzung gerechtfertigt ist, da durch Wahl der Molekülkonstanten $\varkappa$ wohl eine der beiden Größen k oder k', niemals aber beide ganzzahlig gemacht werden können. Doch ist der Spezialfall ganzzahliger Größen k deshalb von besonderem Interesse, weil das Problem des Wasserstoffatoms — nur mit veränderter Bedeutung aller Konstanten — gerade in ihm enthalten ist.

Integrand besitzt dann nur Verzweigungen in $\zeta = \pm i\sqrt{a}$ und zwar solche, daß durch *einen* die beiden Punkte verbindenden Verzweigungsschnitt die Eindeutigkeit der Funktion hergestellt werden kann. Fügt man nun zu dem Integral $\int_{-i\sqrt{a}}^{+i\sqrt{a}}$ noch

$$e^{2\pi i\gamma_1}\int_{+i\sqrt{a}}^{-i\sqrt{a}} = \mp e^{\frac{2\pi}{\alpha^2\sqrt{a}}}\int_{-i\sqrt{a}}^{+i\sqrt{a}}$$

hinzu (das obere Vorzeichen gilt, wenn k' ungerade, das untere, wenn es gerade ist), so erhält man ein Integral über einen vollen Umlauf um den Verzweigungsschnitt im positiven Sinn, das sich auf negative Umläufe um die Pole $\zeta = \sqrt{-A_{in}}$ und $\zeta = \infty$ reduzieren läßt. Daher kommt

$$J_\mu = \frac{\pi}{1 \mp e^{\frac{2\pi}{\alpha^2\sqrt{a}}}}\left[\frac{\Re(\sqrt{-A_{in}}) + \Re(\infty)}{2\pi i}\right]. \tag{62}$$

Das durch $2\pi i$ geteilte Residuum im Punkt $\zeta = +\sqrt{-A_{in}}$ ergibt sich mit den Abkürzungen $k_\mu = \frac{k+k'}{2} + 2 + \mu$

$$\lambda = \frac{a}{-A_{in}}, \qquad a = \frac{1}{\alpha^2\sqrt{a}}, \qquad w = e^{i2\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\lambda}}$$

zu

$$\left\{\begin{aligned}&\frac{\Re(\sqrt{-A_{in}})}{2\pi i} = -\sqrt{-A_{in}}^{k'-1-k_\mu}(1+\lambda)^{\frac{k'-1-k_\mu}{2}} e^{-2a\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\lambda}}\cdot\\ &\cdot(-1)^{k_\mu}\sum_{p=0}^{k_\mu}\binom{\frac{k'-1}{2} - ia}{p}\binom{\frac{k'-1}{2} + ia}{k_\mu - p} w^{-\frac{k_\mu}{2}+p}.\end{aligned}\right. \tag{63}$$

Solange wie beim Molekülproblem die Größen k große Zahlen sind, ist das eine sehr umständliche Formel. Man wird deshalb vorziehen, ihr die geschlossene Form eines hypergeometrischen Polynoms zu geben:

$$-\sqrt{-A_{in}}^{k'-1-k_\mu}(1+\lambda)^{\frac{k'-1-k_\mu}{2}} e^{-2a\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\lambda}}\cdot$$
$$\cdot(-1)^{k_\mu}\binom{\frac{k'-1}{2} + ia}{k_\mu} w^{-\frac{k_\mu}{2}}$$
$$F\cdot\left(-\frac{k'-1}{2} + ia,\ -k_\mu,\ \frac{k'-1}{2} - k_\mu + 1 + ia;\ w\right)\cdot$$

Mit Hilfe der folgenden Transformationsformel für die hypergeometrische Reihe[1])

$$F(\alpha\beta\gamma; x) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)} F(\alpha, \beta, \alpha+\beta-\gamma+1; 1-x) + \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} (1-x)^{\gamma-\alpha-\beta} F(\gamma-\alpha, \gamma-\beta, \gamma-\alpha-\beta+1, 1-x)$$

gewinnt man zunächst ein neues hypergeometrisches Polynom, von dem sich aber herausstellt, daß es bei den angenommenen Konstantenwerten nur aus $k_\mu - (k'-1)$ Gliedern besteht. Man findet

$$(64)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\Re\sqrt{(-A_{ln})}}{2\pi i} &= -\sqrt{-A_{ln}}^{k'-1-k_\mu} (1+\lambda)^{\frac{k'-1-k_\mu}{2}} e^{-2a \operatorname{arc\,tg}\sqrt{\lambda}} \\ &\quad \cdot w^{\frac{-k_\mu}{2}} \sum_{p=k'}^{k_\mu} \binom{\frac{k'-1}{2} - ia}{p} \binom{k_\mu - k'}{k_\mu - p} (1-w)^p . \end{aligned} \right.$$

Übrigens ist bei der Ableitung vorausgesetzt, daß $k_\mu > k'-1$ sei (sonst wird man auf eine nicht abbrechende hypergeometrische Reihe geführt). Das ist beim vorliegenden Problem erfüllt, wie man aus (13) und dem Auswahlprinzip $n = n' \pm 1$ entnehmen kann.

Aus diesem Grunde verschwindet auch das Residuum in $\zeta = \infty$; es würde nur dann einen von Null verschiedenen Beitrag liefern, wenn $k'-1 \geqslant k_\mu$ wäre. Die Bestimmung von J_n ist also mit Formel (64) abgeschlossen.

Wir gehen daran, die Größenordnung des erhaltenen Resultats abzuschätzen. Um eine bestimmte Vorstellung festzuhalten, denken wir uns die Verhältnisse eines Absorptionsspektrums, also $l = 0$. $-A_{ln}$ entspricht dem Grundzustand des Moleküls, oder einem benachbarten und ist nach Formel (16) sehr nahe gleich $1/\varkappa^2$. Ferner sind die Zahlen $k\,k'\,k_\mu$ nach (13) sämtlich nahe gleich $2/\varkappa$. Wir interessieren uns in erster Linie für den Beginn des kontinuierlichen Spektrums und setzen daher $\alpha \ll -A_{ln}$, d. h. wir betrachten eine Spektralbreite, die zwar immer noch beträchtlich sein kann, aber, in Schwingungszahlen gemessen, klein ist gegenüber der theore-

1) Vgl. z. B. O. Perron, Sitzgsber. d. Heidelberger Akad. 1916, 9. Abh.

tischen Breite[1]) des Bandenlinienspektrums (das ist der durch h geteilten Dissoziationsarbeit). Es ist also der Bruch

$$\lambda = \frac{\alpha}{-A_{1n}} \ll 1$$

und

$$1 - w \text{ nahe} = i\,2\sqrt{\lambda},$$

dagegen

$$a = \frac{1}{\varkappa\sqrt{\lambda}} \gg \frac{k'-1}{2}.$$

Ferner kommt für jede Potenz von w in (64) als Faktor wesentlich nur *das*jenige Glied in Betracht, das die höchste Potenz von a enthält. Man kann die Summe (64) daher auf den Posten mit $p = k_\mu$ beschränken und die untere Zeile in jener Formel einfach schreiben

$$w^{\frac{-k_\mu}{2}} \frac{(-ia)^{k_\mu}}{k_\mu!}(1-w)^{k_\mu}.$$

Das ist aber gleich

$$\frac{1}{k_\mu!}\left[ia\left(e^{i\sqrt{\lambda}} - e^{-i\sqrt{\lambda}}\right)\right]^{k_\mu} = \frac{1}{k_\mu!}\left[\frac{-2}{\varkappa}\right]^{k_\mu}.$$

Oder mit Benützung der Stirlingschen Formel für $k_\mu!$

$$\sqrt{\frac{\varkappa}{2}}\left[\frac{\varkappa}{2}\right]^{k_\mu} e^{k_\mu} \cdot \left[\frac{-2}{\varkappa}\right]^{k_\mu}.$$

Ferner ist der Faktor $e^{-2\alpha \operatorname{arc\,tg}\sqrt{\lambda}}$ einfach

$$= e^{-\frac{2}{\varkappa}} = e^{-k_\mu}.$$

Daher ergibt sich als Wert von (64)

$$\frac{\Re(\sqrt{-A_{1n}})}{2\pi i} \sim (-1)^{k_\mu+1}\sqrt{-A_{1n}}^{k'-1-k_\mu} \cdot \varkappa^{1/2}. \tag{65}$$

Der Vorstellung des Absorptionsspektrums entsprechend setzen wir ferner $l = p = \mu = 0$

$$k_0 = \frac{k+k'}{2} + 2.$$

Nach (62) und (65) wird

$$J_0^2 \sim \frac{\varkappa}{4\pi e^{\varkappa^2\sqrt{\alpha}}}\sqrt{-A_{1n}}^{k'-k-6}$$

und geht als einziges Glied in die Summe von (60) ein.

1) Auf die Rotations- und erste Rotationsschwingungsbande entfällt davon nur etwa $^1/_{30}$.

Die Größenordnung der übrigen Faktoren dort schätzen wir wie folgt ab:

$$\frac{2^{k-k'+3}}{\pi} \sim 1.$$

$$\frac{\sqrt{-A_{\ln}}^{k+2}}{\sqrt{a}^{k'}(k+2l+1)\binom{k+l}{l}} \cdot J_0^2 \sim \lambda^{-\frac{k'}{2}} x^6 e^{-\frac{4\pi}{x^2\sqrt{a}}}.$$

$$\frac{\Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right)^2}{\Gamma(k+1)} \sim \Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right) \cdot k^{\frac{k'-k}{2}+2}.$$

Für die Gammafunktion benützen wir, da $\left(\frac{k+k'}{2}+3\right)$ eine große Zahl ist, die Stirlingsche Näherungsformel für die Fakultäten:

$$\Gamma(N+1) \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{N}$$

und erhalten weiterhin

$$\Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right) \cdot k^{\frac{k'-k}{2}+2} \sim x^{-k'-3/2}\left(\frac{2}{e}\right)^{k'}.$$

$$\left\{ \frac{\prod_{t=0}^{\infty}\left(1+\frac{1}{x^4 a\left(\frac{k'+1}{2}+t\right)^2}\right)}{\Gamma\left(\frac{k'+1}{2}\right)^2 e^{\frac{\pi}{x^2\sqrt{a}}}}, \right.$$

läßt sich für *ganzzahliges* $\frac{k'+1}{2}$ ausrechnen, weil in diesem Fall das unendliche Produkt gleich ist

$$\prod_{t=0}^{\infty}(\,) = \frac{e^{\frac{\pi}{x^2\sqrt{a}}} - e^{-\frac{\pi}{x^2\sqrt{a}}}}{\frac{2\pi}{x^2\sqrt{a}} \prod_{n=1}^{\frac{k'-1}{2}}\left(1+\frac{1}{x^4 a n^2}\right)} \sim e^{\frac{\pi}{x^2\sqrt{a}}} (x^2\lambda)^{\frac{k'}{2}} \Gamma\left(\frac{k'+1}{2}\right)^2.$$

Der Wert des ganzen Bruches ist also

$$\sim x^{k'} \lambda^{\frac{k'}{2}}.$$

Man findet daher für die Größenordnung von $\mathfrak{A}$

$$\mathfrak{A} \sim r_0^2 x^{3/2}\left(\frac{2}{e}\right)^{k'}. \tag{66}$$

(Dabei ist $\varkappa \sim 10^{-2}$, $k' \sim 200$. Nimmt man genau diese Werte, so kommt man etwa auf die Intensität der 15. Rotationsschwingungsbande, nur kontinuierlich verteilt.)

Als wichtigste Eigenschaft dieses Ergebnisses sei hervorgehoben, daß der Intensitätsfaktor in erster Näherung von α unabhängig ist, *und mit einem nahezu konstanten Wert zu Beginn des kontinuierlichen Spektrums einsetzt, das daher eine scharfe Kante besitzen sollte.* Im übrigen dürfen aus der vorliegenden Rechnung nur qualitative Schlüsse gezogen werden, denn sie ruht wesentlich auf der Kratzerschen Hilfsvorstellung, daß die Abstoßungskräfte der Atome proportional $1/r^3$ sind, was sicher für die oberen Eigenschwingungen zu falschen Resultaten führt. Ferner wird es für Zustände, welche der Dissoziation des Moleküls nahekommen, auch grundsätzlich unzulässig sein, die „Elektronenterme" zu vernachlässigen. Und schließlich sind wir zu der obigen Abschätzung nur durch die Annahme der Ganzzahligkeit der Größen k gelangt. Das ist deshalb bedenklich, weil nach Formel (65) das Vorzeichen der Funktion J_μ bei Änderung von k_μ um 1 wechselt. Das stört nicht beim Wasserstoffatomproblem, dessen Matrixelemente in einer besonderen Note mitgeteilt werden, könnte hier aber das Resultat erheblich beeinflussen. Das Ergebnis dieses Paragraphen möge also mehr in der methodischen Durchführung der Rechnung als in ihren quantitativen Aussagen gesehen werden.

Zum Schluß sei wiederholt dem *International Education Board* für seine Unterstützung gedankt, die zur Durchführung dieser Arbeit wesentlich beigetragen hat.

(Eingegangen 9. Juli 1926)

5. *Die Feinstruktur von Xenon- und Kryptonlinien;*

von E. Gehrcke und L. Janicki

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

Über die Feinstruktur der Xenonlinien ist bisher nichts bekannt; über die der Kryptonlinien hat Pérard[1]) einige Angaben veröffentlicht. Es soll hiernach die grüne und gelbe Kryptonlinie je zwei Trabanten besitzen.

Wir waren in der Lage, zwei von der Osram A.-G. hergestellte Bogenlampen mit Alkalikathoden und Edelgasfüllung zur Untersuchung der Feinstruktur der Xenon- und Kryptonlinien benutzen zu können. Die Lampen wurden bei 200 Volt mit 0,5 bis 0,7 Ampere gebrannt; gezündet wurde durch Induktionsstoß. Die eine Lampe zeigte das Xenonspektrum und daneben lichtschwach wenige Kryptonlinien, die andere Lampe zeigte lichtstark die Kryptonlinien neben einigen Xenonlinien.

Ferner benutzen wir selbsthergestellte Geisslerröhren mit Kapillaren von 1 mm bzw. 3 bis 4 mm, die mit reinem Xenon bzw. Krypton gefüllt und durch einen kleinen Induktor betrieben wurden. Diese Gase hat uns die Linde A.-G.-München in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.[2])

Die Spektra wurden mit einem Spektrographen (Glasoptik) aufgenommen und die Wellenlängen bestimmt; ferner wurde in bekannter Weise der Spektrograph mit einem Interferenzspektroskop von Lummer-Gehrcke kombiniert. Hierbei befand sich die Lichtquelle in etwa 30 cm Entfernung von der planparallelen Platte; das durch diese tretende Licht durchsetzte eine korrigierte Linse von 41 cm Brennweite, so daß

1) A. Pérard, Comptes Rendus 176. S. 1060. 1923.

2) Der Linde A.-G., Höllriegelskreuth bei München, ebenso der Osram A.-G., Berlin, und insbesondere den Herren Dr. Skaupy und Dr. Ewest möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für ihre sehr wertvolle Unterstützung aussprechen.

auf dem Spalt des Spektrographen die Interferenzen erzeugt wurden, die nun in der Kassette des Spektrographen, zu einem Spektrum ausgebreitet, photographiert werden konnten. Durch Diaphragmen, die zwischen die planparallele Platte und die Lampe gesetzt waren, wurden Temperatureinflüsse vom optischen Apparat praktisch ferngehalten. — Die Expositionszeiten betrugen für die starken Linien 30 Minuten und wurden bis zu 24 Stunden ausgedehnt, um auch die schwächsten Linien zu erhalten. — An planparallelen Platten benutzen wir zwei, schon seit Jahren im Besitz der P. T. R. befindliche und zu den verschiedensten Untersuchungen verwendete, von der Firma A. Hilger, London; die Dicken betrugen 4,6247 bzw. 9,7007 mm.

1. Xenon

Es wurden folgende Xenonlinien auf Feinstruktur untersucht[1]):

6768	5895,01	4697,17	4376,11[2])
6727,90	5875,02	4691,13	4358,51
6504,1	5823,98	4683,83	4203,87
6498,7	5028,42	4668,32	4193,70
6487,74	4923,28	4658,94	4193,19
6472,82	4916,68	4612,06	4135,27
6469,70	4848,44	4582,89	4116,25
6318,06	4829,87[2])	4524,83	4109,84
6198,80	4807,19	4501,13	4078,94
6182,44	4792,77	4385,97	
6179,6	4734,30	4384,12	

Unter obigen Linien hatten folgende beiden Trabanten:

	Intensität (Hauptlinie = 1)	Dünne Platte Ångström-Einheiten	Dicke Platte Ångström-Einheiten
λ 4734,30	1/10	− 0,0249	− 0,0258
	1/3	+ 0,0177	+ 0,0174
λ 4501,13	1/20	− 0,043	Überlagerung mit + 0,0306
	1/3	− 0,0225	− 0,0225
	1/5	+ 0,0306	Überlagerung mit − 0,043

1) Die Wellenlängen des X und Kr sind zum Teil den Messungen von Pérard a. a. O., zum Teil denen von Merrill, Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 345. S. 251. 1919 und von Baly, Philosophical Transactions A 202. S. 183. 1904 entnommen.

2) Diese Linie gehört möglicherweise dem Krypton, nicht dem Xenon an.

Alle übrigen Linien, mit Ausnahme dieser beiden, erschienen im Interferenzspektroskop einfach und symmetrisch. — Diese Ergebnisse waren vollkommen gleichartig für die Osram-Bogenlampe wie für die Geisslerröhren.

2. Krypton

Es wurden folgende Kryptonlinien auf Feinstruktur untersucht:

5870,9154	4671,40	4453,95	4351,48
5570,2892	4624,48	4400,11	4319,57
5562,22	4502,39	4376,11 [1])	4318,67
4829,90 [1])	4463,71	4362,83	4273,95

Alle diese Linien erschienen in beiden Planparallelplatten einfach und symmetrisch. Insbesondere gilt dies auch für die starken Linien 5871 und 5570.

Die grüne Linie 5570 wurde noch besonders eingehend mit Fabry-Perrot-Etalons von 1, 2 und 5 cm Plattenabstand untersucht; auch hierbei zeigten aber die Photographien weder Trabanten noch eine Unsymmetrie der Struktur, auch nicht bei Registrierung der Photogramme mit Koch-Goosschem Registrierphotometer. Dasselbe Ergebnis zeigten Interferenzpunkte, die durch Kreuzen eines Fabry-Perrot-Etalons von 2 cm Dicke mit der obengenannten 9-mm-Platte von Hilger erzeugt waren. Auch bei starker Überexposition zeigten sich die von Pérard angegebenen Trabanten nicht, die übrigens um mehrere Å.-E. von der Hauptlinie entfernt sein sollen und daher schon mit Prismen oder Gittern nachweisbar sein müßten. Die Linie 5562,22, welche lichtschwach ist und von Pérard als Trabant angesprochen wird, war in unseren Versuchen prismatisch von der Hauptlinie getrennt.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, 30. Juli 1926.

---

1) Diese Linie gehört möglicherweise dem Xenon, nicht dem Krypton an.

(Eingegangen 2. August 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

1926 № 20

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen;

von Franz Rother

(Leipziger Habilitationsschrift)

(Hierzu Tafel II bis IV)

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Die Problemstellung und die bisherigen Untersuchungen. — § 3. Die Untersuchung der Störungen. — § 4. Die Versuchsanordnung. — § 5. Das Hochvakuum. — § 6. Die Entgasungsmethoden. — § 7. Die Politur der Elektroden. — § 8. Die Vakuummessung. — § 9. Die Meßergebnisse. — § 10. Die Diskussion der Meßergebnisse. — § 11. Der „Äonaeffekt". — § 12. Besondere Erscheinungen der autoelektronischen Entladung. — § 13. Die Szintillation. — § 14. Die Aussichten einer e/m-Bestimmung. — § 15. Zusammenfassung der Ergebnisse.

§ 1. Einleitung

Die experimentellen Untersuchungen über den Elektrizitätsübergang zwischen Metallelektroden bei sehr kleinem Abstand haben bis heute noch zu keinem eindeutigen und allgemein anerkannten Ergebnis geführt.

Einerseits liegt dies daran, daß die an sich sehr schwierigen Untersuchungen außerordentliche Mittel erfordern, andererseits war die hierfür notwendige Hochvakuumtechnik entweder zur Zeit der diesbezüglichen Versuche noch nicht genügend entwickelt oder wurde überhaupt nicht angewendet.[1]) Letzteres mochte daran liegen, daß ihr wesentlicher Zusammenhang mit dem Problem wohl nicht genügend erkannt war. Mit Ausnahme der letzten Arbeit des Verfassers[2]) und der Arbeiten von J. E. Lilienfeld über den sogenannten Äonaeffekt[3]) wurden

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **11.** S. 961. 1910; **22.** S. 422. 1921; **24.** S. 109. 1923; Zeitschr. f. Phys. **4.** S. 363. 1921; **31.** S. 882. 1925; H. Rohmann, Physik. Zeitschr. **21.** S. 417 u. 699. 1920; Zeitschr. f. Phys. **31.** S. 311. 1925; **34.** S. 94. 1925; F. Rother, Physik. Zeitschr. **12.** S. 671. 1911; **23.** S. 423. 1922; Ann. d. Phys. **44.** S. 1238. 1914; Ber. d. sächs. Ges. d. Wissensch. **65.** S. 214. 1913.

2) F. Rother, Physik. Zeitschr. **23.** S. 423. 1922.

3) J. E. Lilienfeld, Ber. d. sächs. Akad. d. Wissensch. **72.** S. 31. 1920; Physik. Zeitschr. **23.** S. 506. 1922; Zeitschr. f. Phys. **15.** S. 46. 1923.

Hochvakuummethoden, streng im Sinne *der* Hochvakuumtechnik, wie sie bei der Lilienfeld-Coolidge-Röhrenherstellung benutzt wird, auf eine Problemstellung, wie die vorliegende, bisher nicht angewendet. Es zeigte sich aber im Laufe der Untersuchungen, daß die Beherrschung und Anwendung der Hochvakuumtechnik bis zu ihren letzten Konsequenzen eine notwendige Vorbedingung für die Klärung der sehr verwickelten Erscheinungen war. Die Forschungen auf dem gekennzeichneten Gebiet zeigen beinahe einen analogen Entwicklungsgang, wie diejenigen über den lichtelektrischen Effekt bis zu der dieses Gebiet weit klärenden Arbeit von O. Rietschel.[1])

§ 2. Die Problemstellung und die bisherigen Untersuchungen

Das Ziel aller Untersuchungen über den Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Elektrodenabständen unter Anlegung einer Potentialdifferenz ist die Identifizierung der Elektrizitätsträger, welche den von allen Forschern (a. a. O.) nachgewiesenen Stromübergang bedingen. Darüber hinaus ist es von größtem Interesse, die von P. Debye[2]) theoretisch geforderten Elektronenatmosphären an Metalloberflächen experimentell zu erfassen und nachzuweisen. Wenngleich es nach Schottky[3]) zweifelhaft erscheint, daraus Anhaltspunkte über die Atomkräfte zu gewinnen, die an der Metalloberfläche auf die austretenden Elektronen wirken, so besteht doch die Möglichkeit, sich eine Vorstellung über diese Vorgänge auf experimenteller Grundlage zu verschaffen. Weiter darf man hoffen, wie zuerst vom Verfasser angedeutet[3]), Übergänge zu der noch wenig erforschten Erscheinung des Äonaeffektes (a. a. O.) zu finden.

Die bisherigen Versuchsergebnisse können dahin zusammengefaßt werden, daß es gelungen ist, bei sehr kleinen Kontaktabständen in Luft oder einem mehr oder minder guten Vakuum, unter Einwirkung von Feldern von der Größenordnung von einer Million Volt/cm, Stromübergänge zwischen den Metallelektroden zu erzielen. Zur Messung dieser, zum Teil sehr schwachen, Ströme wurden Elektrometer benutzt, insbesondere

1) O. Rietschel, Ann. d. Phys. **80**. S. 71. 1926.
2) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**. S. 441. 1910.
3) F. Rother, Physik. Zeitschr. **23**. S. 427. 1922. Diskussion.

das außerordentlich empfindliche nach G. Hoffmann.[1]) Eine wirkliche Entgasung der Metallelektroden wurde dabei bisher nur vom Verfasser[2]) angewendet. Doch wurden zahlenmäßige Ergebnisse darüber noch nicht mitgeteilt.[3])

Weiter hat G. Hoffmann beim Elektrizitätsübergang zwischen verschiedenen Metallen eine Unipolarität festgestellt.[4]) die von H. Rohmann nicht nachgewiesen werden konnte. Bei allen mitgeteilten Zahlenangaben liegen aber die zur Anwendung gekommenen Felder immer noch um etwa eine Größenordnung unter dem von der Theorie hierfür geforderten Wert von etwa 10^7 Volt/cm bei kalten Elektroden.[5])

Die Hauptschwierigkeit bei der experimentellen Beherrschung der Entladungsvorgänge liegt darin, daß die eigentliche Erscheinung nur schwer von störenden Nebeneinflüssen zu trennen ist. Sieht man von mechanischen oder chemischen Verunreinigungen der Kontaktoberflächen ab, die zu beseitigen sind, so blieben doch bisher die durch den Entladungsvorgang selbst hervorgerufenen Störungen übrig, die besonders durch losgelöste Materie in Form von Staub oder gröberen Partikeln gekennzeichnet sind. Es steht nicht fest, ob diese Erscheinung immer auftreten muß; jedenfalls ist sie von G. Hoffmann als Einwand gebracht und bei seinen Versuchen zum erstenmal gesehen worden. Hoffmann hat darüber hinaus den Schluß gezogen, daß es gefährlich sei, den Abstand Null zwischen den beiden Elektroden durch Herbeiführung einer Berührung derselben bei gleichzeitigem Anlegen einer sehr geringen Spannung festzustellen. Er befürchtet eine Pressung der Metalloberflächen und somit eine Deformierung derselben an den für den Entladungsvorgang kritischen Stellen. Er begründet diese Befürchtung damit, daß bei Benutzung eines Elektrometers wegen dessen Trägheit nicht sofort die tatsächliche Berührung durch Stromübergang angezeigt wird. Auch hiergegen bringt Rohmann stichhaltige Einwände (a. a. O.).

---

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **18.** S. 480 u. 1029. 1912; Ann. d. Phys. **42.** S. 1196. 1913; **52.** S. 665. 1917.

2) F. Rother, Physik. Zeitschr. **23.** S. 427. 1922.

3) F. Rother, Es wurde nur mündlich in einem Vortrage auf der Gautagung der Deutsch. Physik. Ges. in Dresden am 8. Juni 1925 darüber berichtet.

4) G. Hoffmann, vgl. Note 1, S. 317.

5) W. Schottky, Z. f. Phys. **14.** S. 83. 1923.

Die Frage der völlig erschütterungsfreien Aufstellung der Elektrodenanordnung darf als gelöst gelten. Auch bereitet die Aufrechterhaltung einer genügend konstanten Temperatur im Versuchsraum keine unüberwindlichen Schwierigkeiten.

Alle diese von verschiedenen Seiten gebrachten kritischen Überlegungen waren nun Veranlassung, die Frage nach dem Elektrizitätsübergang bei kleinen Elektrodenabständen unter Anlegung einer Potentialdifferenz an kalten Metallen unter neuen experimentellen Gesichtspunkten zu studieren.

§ 3. Die Untersuchung der Störungen

Zwischen den Arbeiten Lilienfelds über den Äonaeffekt und den übrigen angeführten Untersuchungen besteht hinsichtlich der Elektrodenanordnung ein wesentlicher Unterschied darin, daß bei der Äonaröhre der Elektrodenabstand von der Größenordnung von Millimetern ist, gegenüber von Lichtwellenlängen bei den anderen Arbeiten. Es ist zu vermuten und von W. Schottky (a. a. O.) darauf hingewiesen worden, daß bei den größeren Elektrodenabständen vorhandene ursächliche Störungen weniger in Erscheinung treten werden, soweit es sich um durch das Feld losgerissene Materie handelt.

Es schien deshalb erforderlich, die günstigsten Umstände näher zu studieren und experimentell zu verwirklichen, unter denen ein Minimum von Störungen beim Elektrizitätsübergang auftrat. Hr. G. Hoffmann hatte außerdem Anhäufungen von losgerissener Materie auf den Kontaktoberflächen festgestellt. Es war also weiter zu untersuchen, ob diese Erscheinung eine wirklich zwangsläufige ist, oder ob sie durch Verbesserung der Versuchsbedingungen nicht beseitigt oder doch sehr vermindert werden kann. Es lag die Vermutung nahe, daß in den Metallen okkludierte Gase Anteil an dieser Erscheinung hätten, denn bei den diesbezüglichen Versuchen war weder eine Entgasung der Elektroden ausgeführt worden, noch war ein Hochvakuum vorhanden. Auch die Methode der Nullpunktsprüfung der Abstände mußte einer kritischen Untersuchung unterzogen werden, da hierüber die Meinungen der beteiligten Forscher auch (vgl. oben) auseinandergehen.

Da nach Mitteilung G. Hoffmanns das Elektrometer infolge seiner Trägheit eine Nullpunktsfeststellung des Kontaktabstandes durch Berührung der Elektroden nicht gewährleisten

soll, so war zu vermuten, daß es auch unter Umständen infolge seiner Eigenschaft, andere schnell verlaufende Erscheinungen, wie z. B. das Abschleudern von Materie, in seinem Vorgang nicht erkennen ließe. Denn sonst müßten sich ja losgerissene Teilchen im Augenblick des Abfliegens durch eine sprunghafte Änderung des Elektrometerausschlages verraten.

Diese Vermutung erwies sich als richtig, wenn man statt des Elektrometers ein hochempfindliches Galvanometer benutzte (Hartmann und Braun; 1 mm = $2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Amp., bei 2 m Skalenabstand). Die Kontakte waren dabei, wie früher, auf ein Interferometer nach Fabry und Perot montiert, so daß der eine, auf dem Schlitten befindliche, mikrometrisch gegen den anderen, am Interferometerbett festsitzenden, bewegt werden konnte (vgl. Fig. 3 in der unter 3) S. 318 zitierten Arbeit). Die notwendigen Isolationen, besonders die Fassung der Kontakte am Interferometer, bestanden durchweg aus Bernstein. Die Mikrometerschraube des Interferometerschlittens gestattete eine unmittelbare Ablesung von einem zehntausendstel Millimeter; Hunderttausendstel konnten geschätzt werden. Eine Kontrolle war durch die im Lichte der grünen Quecksilberlinie an den beiden kathodisch vernickelten planen Interferometerplatten auftretenden Ringe gleicher Neigung gegeben. Bewegte man den Schlitten, jeweils aus großer Entfernung in der gewünschten Richtung kommend, so konnte der tote Gang der Schraube so weit ausgeschaltet werden, daß sich die Bewegungs- und Abstandskontrolle optisch erübrigte und immer unmittelbar an der Mikrometertrommel abgelesen werden konnte. Die Kontakte selbst bestanden aus 4 mm dicken runden Stäben aus dem zu untersuchenden Metall. Die beiden einander gegenüberstehenden Enden waren genau sphärisch geschliffen ($r = 20$ mm) und optisch vollkommen poliert.

Brachte man nun die Kontakte in einen gegenseitigen Abstand von einem halben Tausendstel Millimeter bei Hintereinanderschaltung mit dem Galvanometer, einem Vorschaltwiderstand von 200000 Ohm und einer Stromquelle von 200 bis 280 Volt (man mußte unter dem Minimumfunkenpotential in Luft bleiben) so entstand nach einigen Sekunden ein Ausschlag von einigen Zentimetern, der aber nicht konstant blieb, sondern fortwährend pendelte, entsprechend der Schwingungsdauer des

Instrumentes, und zwar deshalb, weil von Zeit zu Zeit plötzliche, sprunghafte Anstiege des Stromes eintraten. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes, hochempfindliches Telephon ließ bei jeder dieser plötzlichen Ausschlagsänderungen ein deutliches Knacken vernehmen. Die mikroskopische Untersuchung der Kontaktoberflächen zeigte, daß jedes Knacken im Telephon und somit jeder sprunghafte Anstieg des Ausschlages durch ein von den Kontaktoberflächen abgeschleudertes, materielles Metallteilchen bedingt war. Diese Erscheinung wurde in stetigem Verlauf bis zu einer Stunde Zeitdauer verfolgt und aufrechterhalten. Sie war ein Beweis für die Konstanz der eingestellten Kontaktabstände, denn bei Kurzschluß wäre die angelegte Spannung dem Galvanometer gefährlich geworden, da der Gesamtwiderstand des Stromkreises nur 202000 Ohm betrug (etwa 2000 Ohm innerer Widerstand des Instrumentes). Fig. 1 zeigt eine Mikroaufnahme einer solchen mit aufgeschleuderter Materie behafteten Kontaktoberfläche und zwar Iridiumteilchen auf Iridiumoberfläche (Fig. 1, Taf. II). Es wurde festgestellt, daß auf beiden Elektroden solche Teilchen niedergeschlagen wurden ohne Änderung der Stromrichtung, doch gingen von der Kathode mehr aus und zwar waren dies kleinere. Außerdem war die Teilchengröße abhängig von den benutzten Metallen. Der Vorgang spielte sich also so ab, daß sichtlich von der Kathode eine Abschleuderung feinster Teilchen statthatte, die außerdem von einer weiteren Lostrennung gröberer Partikel von beiden Elektroden begleitet war. Die Kathodenteilchen waren so fein, daß sie im Mikroskop bei stärkster Vergrößerung nur bei seitlich auffallendem Licht (streifender Eintritt) wahrgenommen werden konnten. Trotz einer großen Zahl ausgeführter Versuche wurde nie beobachtet, daß die Abschleuderung der Teilchen in der Zone des kürzesten Kontaktabstandes (sphärische Flächen!) erfolgte. Sie lagen immer außerhalb der Achse der Kontaktzylinder. Von einer Brückenbildung konnte aus diesen und noch weiter zu erwähnenden Gründen jedenfalls herab bis zu Abständen von 0,5 μ nicht gesprochen werden. Vielmehr wurden beide Arten von Teilchen immer aus der Zone des kleinsten Abstandes *heraus*geschleudert.

Der Nachweis, daß bei unveränderter Stromrichtung von beiden Elektroden Teilchen abgeschleudert wurden außer den besonders von der Kathode ausgehenden, gelang eindeutig da-

durch, daß man zwei Metalle von verschiedener Farbe einander unter den beschriebenen Umständen gegenüberstellte, also z. B. Kupfer und Iridium. Auf beiden Elektroden waren die beschriebenen Niederschläge, also Iridiumteilchen auf der Kupferoberfläche und bedeutend gröbere Kupferteilchen auf der Iridiumelektrode. Fig. 2, Taf. II (Ir auf Cu) und Fig. 3, Taf. II (Cu auf Ir) zeigen das Aussehen von den beiden gleichzeitig benutzten Elektroden (Figg. 2 u. 3). Bei Betrachtung im Mikroskop bei streifendem Licht konnten hier besonders schön auf beiden Elektroden auch die Hohlräume gesehen werden, die durch das Losreißen der Metallteilchen entstanden waren. Besonders wichtig erschien dabei eine Beobachtung: Die Iridiumhohlräume hatten völlig das Aussehen von kleinen Kratern mit deutlich aufgeworfenen Rändern.

Die Hohlräume im Kupfer als auch die auf der Iridiumfläche niedergeschlagenen Kupferteilchen zeigten eine überraschend reine, rote Färbung, wie frisch reduziertes Cu. In keinem Falle konnte auch nur die Andeutung einer Schwärzung des Cu beobachtet werden. Diese hätte aber, da alle bisher beschriebenen Versuche in Zimmerluft ohne irgendeinen Schutz der Elektroden ausgeführt wurden, eintreten müssen, wenn bei den Stromübergängen Brücken aufgetreten wären, die durch die Stromwärme zerstört wurden. Aber auch die allerkleinsten Cu-Teilchen waren rein rot.

Alle diese Erscheinungen waren die gleichen, wenn die Stromübergänge in Zimmerluft oder im Hochvakuum, jedoch ohne Entgasung der Elektroden ausgeführt wurden.

Fig. 4, Taf. II, stellt die Oberfläche eines Kupferkontaktes nach einem ununterbrochenen Stromübergang von $^1/_2$ Stunde in Zimmerluft unter oben angegebenen physikalischen Bedingungen dar (Fig. 4, Taf. II). Die Erscheinungen sind am Mikroskop gezeichnet. Die feinen, über die ganze Oberfläche verteilten Pünktchen entsprechen den Hohlräumen im Cu, die gröberen Teile sind niedergeschlagene Ir-Partikel.[1]) Der Kreis entspricht dem Durchmesser der Elektrode von 4 mm. Fig. 5 zeigt bei stärkerer Vergrößerung die Hauptzone des Iridiumniederschlages mit Ausnahme des in Fig. 4, Taf. II, sichtbaren besonderen

1) Es lag mir daran, diese Erscheinungen von einem völlig unbefangenen Beobachter wiedergeben zu lassen. Herr O. Rietschel war so liebenswürdig, dieselben mit größter Sorgfalt am Mikroskop zu zeichnen (Fig. 4, Taf. II und Fig. 5, Taf. III).

Häufungspunktes (Fig. 5, Taf. III). Dabei entspricht der Abstand der beiden Linien einer wirklichen Vergleichsgröße von $^1/_{10}$ mm. Es lag auf der Hand, daß relativ so große Metallpartikel einen ganz anderen Stromanstieg hätten hervorrufen müssen, wenn sie wirklich in Form einer Brücke aufgetreten wären. Außerdem müßten die Teilchen wenigstens in Einzelfällen die Gestalt von Schmelztropfen zeigen. Die Struktur aller beobachteten Metallpartikel hat sich aber ausnahmslos als *rein kristallinisch* erwiesen. Fig. 4, Taf. II, läßt deutlich erkennen, daß an den Stellen kleinsten Abstandes (also in der Mitte des Kreises) keine niedergeschlagenen Teilchen zu finden sind, wohl aber Hohlräume (Krater). Aus der Verteilung dieser Krater über die ganze Oberfläche und aus der Tatsache, daß sich dabei ganz unregelmäßige Häufungsstellen zeigen, konnte man schließen, daß bei diesen Vorgängen die jeweilige örtliche Struktur der Metalloberfläche eine Rolle spielt.

Ein weiterer, von G. Hoffmann gebrachter Einwand war der, daß es ohne Verletzung der Metalloberflächen und somit ohne mechanische Erzeugung von Metallstaub nicht möglich sei, den Abstand *O* der Kontakte durch Berührung derselben festzustellen. In dieser Richtung angestellte Versuche zeigten, daß dieser Einwand jedenfalls für die benutzte Anordnung nicht stichhaltig war. Trotz einer sehr großen Zahl hintereinander ausgeführter Nullpunktsfeststellungen nach dieser Methode, auch mit Kontakten verschiedener Farbe, konnte weder mikroskopisch noch elektrisch eine Störung oder Fälschung der Messungen festgestellt werden (angelegtes Potential 0,002 Volt). Die Erfahrungen von G. Hoffmann dürften wohl darauf zurückzuführen sein, daß er für Abstandsänderungen magnetische Vorrichtungen benutzt, die sicher nicht ein so feines Anlegen zweier Kontakte aneinander gestatten, wie die Präzisionsschlittenverschiebung eines Interferrometers. Auch die mechanische Vorrichtung von H. Rohmann (a. a. O.) dürfte diesen Anforderungen besser gerecht werden, als die magnetische Anordnung G. Hoffmanns. H. Rohmann hat jedenfalls auch keine Störungen beobachtet, die auf die Nullpunktsprüfung durch Berühren der Kontakte hätten zurückgeführt werden können.

Zusammenfassend ist also zu sagen: Die Benutzung eines hochempfindlichen Galvanometers als Strommeßinstrument an

Stelle der bisher benutzten Elektrometer für das gekennzeichnete Problem ermöglichte eine weitgehende Klarlegung der bei dem Stromübergang bei kleinen Kontaktabständen auftretenden, bisher noch nicht eindeutig diskutierbaren, störenden Erscheinungen. Es wurde festgestellt, daß bei unveränderter Stromrichtung gröbere und gleichzeitig von der Kathode feinere, materielle Teilchen abgeschleudert werden. Die gröberen Partikel gehen von beiden Elektroden aus. Doch sind niemals niedergeschlagene Teilchen in unmittelbarer Nähe der Achse der beiden, einander gegenüberstehenden, sphärischen Kontaktflächen beobachtet worden. Die Erscheinungen waren in Zimmerluft und im Hochvakuum (jedoch ohne Entgasung der Elektroden) die gleichen. Die Partikel sind flach und zeigen ein rein kristallinisches Aussehen. Niemals wurden Folgen eines Schmelz- oder Verbrennungsvorganges wahrgenommen. Deshalb und wegen der relativen Größe der Partikel, die bei Berührung einen sehr starken Stromanstieg bedingen müßte, ist zu schließen, daß bei diesen Vorgängen von einer Brückenbildung im üblichen Sinne nicht die Rede sein kann. Doch ist anzunehmen, daß die beobachteten Vorgänge bei Benutzung eines Elektrometers die Meßergebnisse mehr oder minder entstellen können. Bei Versuchen in Luft wurden dabei immer ganz frisch polierte Kontakte benutzt. Die Bildung einer Oberflächenlufthaut verzögert das Einsetzen der ersten Entladung. Wird der Kontakt sofort in gutes Vakuum gebracht, so tritt diese Erscheinung nur in kaum wahrnehmbarer Form auf. Es zeigte sich weiter, daß die Abschleuderungen auch bei hervorragender Oberflächenpolitur auftraten; immer waren dabei einzelne ausgezeichnete Stellen, die eine besonders starke Abschleuderung aufwiesen. — Weiter wurde berichtet, daß sich mit geeigneten Mitteln sehr wohl eine Berührung zweier sphärischer Elektroden und somit eine Feststellung des Abstandes Null derselben ohne für die Messung störende Folgen herbeiführen läßt.

Da im Vakuum unter den gleichen Verhältnissen auch bei größeren Kontaktabständen und unter Benutzung höherer Spannungen die Abschleuderung von Metallteilchen auftrat, lag es nahe, zu untersuchen, ob es nicht Abstände gäbe, in denen die Erscheinung bei geeigneter Spannung ein Minimum würde. Wenngleich nun die Abschleuderungen keinerlei Gesetzmäßig-

keit zeigten, so ergab sich doch sicher, daß etwas größere Abstände der Elektroden und entsprechend höhere Spannungen als die bisher allgemein benutzten für die Untersuchung des Elektrizitätsübergangs zwischen zwei Elektroden günstigere Ergebnisse als bisher erwarten ließen. Weiter lag es nahe, zu untersuchen, welchen Einfluß eine weitgehende Entgasung der Metallelektroden auf das Abschleudern von störenden Metallteilchen ausüben würde. Es war dabei zweckmäßig, das Galvanometer als Strommeßinstrument beizubehalten, da es Störungen besser anzeigte, als die Elektrometer. Wegen seiner, insbesondere dem Hoffmannschen Elektrometer gegenüber geringeren Stromempfindlichkeit, ebenso wie wegen der größer zu wählenden Kontaktabstände waren aber höhere Spannungen nicht vermeidbar. So führten alle diese Überlegungen zwangsläufig dazu, die weiteren Versuche im besten erreichbaren Hochvakuum auszuführen bei weitgehender Entgasung aller in Frage kommenden Metallteile.[1])

§ 4. Die Versuchsanordnung

1. Das Entladungsrohr. Im Sinne des gekennzeichneten Problems war die Aufgabe gestellt, in einem auf bestes Hochvakuum gebrachten Raum Abstandsänderungen der Elektroden zu bewirken, so, daß Schliffe vermieden waren. Es erwies sich weiter als notwendig, im Innern dieses Hochvakuumrohres Metallteile und sonstige Vorrichtungen, die nicht entgast werden konnten, zu vermeiden. Das Ergebnis dieser Überlegungen und Forderungen war das in Fig. 6 wiedergegebene Entladungsrohr (Fig. 6).

Die für die Abstandsänderung notwendige Bewegung des einen Kontaktes K wird dadurch erreicht, daß das Glasrohr an dem einen Ende durch eine eingeschmolzene, nach Art der Aneroidbarometerbüchsen gewellte, Platinmembran M von 25 mm Durchmesser verschlossen war. In der Mitte dieser Membran waren außen und innen je ein kleiner Hohlzylinder aus Vakuumnickel aufgeschweißt, der mit einem Hohlgewinde versehen war. In den inneren Zylinder wurde die eine Metallelektrode K eingeschraubt, die dann durch Durchbiegung der

1) Der Inhalt des § 3 wurde im Auszug auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck 1924 vorgetragen, jedoch wegen längerer Tätigkeit in der Industrie noch nicht veröffentlicht.

elastischen Membran *M* der anderen festsitzenden Elektrode *A* genähert werden konnte. Diese war, ebenfalls durch Verschraubung, von einem kleinen Kupferzylinder (bei *A*) getragen, der in Form einer Überfangkappe an ein in das Innere des Entladungsrohres ragendes schwächeres Glasrohr angeschmolzen war. Dieses schwächere Rohr kommunizierte durch Öffnungen mit dem Entladungsrohr. Die Stromzuführung zu dieser Elektrode *A* bestand aus einem sehr weichen Silberdraht *D*, der bei *E* noch einmal eine eingeschmolzene Durchführung hatte Diese bestand aus einem Platintopf, der außen ein Kupferhohlgewinde trug, zwecks leitender Verbindung mit der Meß-

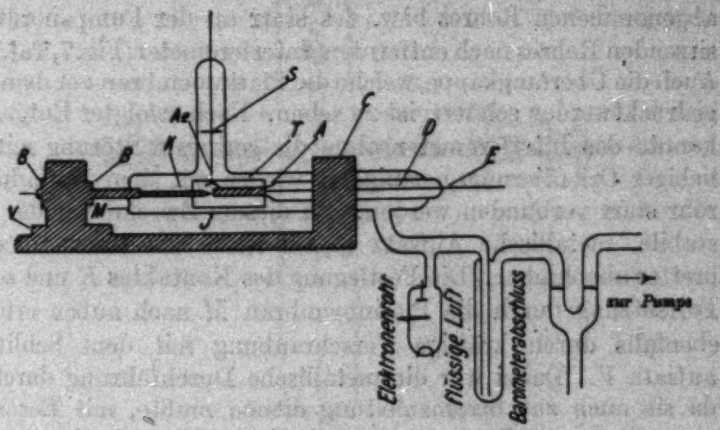


Fig. 6

anordnung. Der äußere Metallhohlzylinder der Membran *M* war durch eine sehr kräftige Verschraubung starr mit dem beweglichen Schlittenaufsatz *V* des Interferometers *J* (Fig. 6) verbunden, so daß die genau meßbare Schlittenbewegung auf den Kontakt *K* übertragen werden konnte. Die Platinmembran *M* ermöglichte also diese genau meßbare Bewegungsübertragung ins Hochvakuum. Das andere Ende des Entladungsrohres war bei *C* durch zuverlässige Klemmung mit dem Schlittenbett des Interferometers starr verbunden. Der Arbeitsvorgang spielte sich so ab, daß das ursprünglich aus zwei Teilen bestehende Entladungsrohr nach festem Einsetzen der Elektroden verblasen und dann in das Interferometer eingesetzt und so an die Pumpanordnung angeblasen wurde. Von dem nun starr

an der Pumpleitung sitzenden Rohr konnte dann zwecks Entgasung desselben (vgl. weiter unten) das Interferometer abgenommen werden. Da nun die Platinmembran nicht mehr von dem Interferometerschlitten gehalten war, mußte eine Überfangkappe an dem diesbezüglichen Rohrende mit Zugschraube aufgesetzt werden, um zu vermeiden, daß beim Evakuieren die Membran durch den äußeren Luftdruck nach innen gedrückt und dadurch eine Berührung und Verletzung der Kontaktoberflächen herbeigeführt wurde. Diese Schutzkappe konnte bereits aufgesetzt werden, wenn sich das Rohr noch am Interferometer befand und bereits evakuiert war. Fig. 7, Taf. III, zeigt ein Lichtbild des unter Vakuum vom Interferrometer abgenommenen Rohres bzw. des starr an der Pumpanordnung sitzenden Rohres nach entferntem Interferometer (Fig. 7, Taf. III). Auch die Überfangkappe, welche die Platinmembran vor dem Eingedrücktwerden schützt, ist zu sehen. Nach erfolgter Entgasung konnte das Interferometer ohne die geringste Störung mit beliebiger Orientierungsgenauigkeit wieder mit dem Entladungsrohr starr verbunden werden. Zu diesem Zwecke war der sehr stabile, metallische Aufsatz C am Ende des Interferometerbrettes abnehmbar. Die Festlegung des Kontaktes K und seiner Fortsetzung durch die Platinmembran M nach außen erfolgte ebenfalls durch kräftige Verschraubung mit dem Schlittenaufsatz V. Dabei war die metallische Durchführung durch V, da sie auch zur Stromzuleitung dienen mußte, mit Bernstein gegen diesen Schlittenaufsatz V isoliert. Diese Isolierung und Klemmung in Bernstein war so kräftig gehalten, daß eine meßbare Bewegungsstörung bei der Bewegung des Schlittens und somit bei der Durchbiegung der Membran M nie beobachtet wurde. Auch diese ganze Befestigungsvorrichtung konnte abgenommen werden, während sich das Entladungsrohr unter Vakuum befand.

Außer dem beschriebenen und in Figg. 6 und 7 (Taf. III) dargestellten Entladungsrohr wurde noch eine andere Ausführung, die in Fig. 8 wiedergegeben ist, benutzt (Fig. 8). Dieses zweite Rohr besaß drei der beschriebenen Platinmembranen. Zwei dienten dazu, um im Hochvakuum ein Metallblech straff spannen und durch Stromheizung beliebig hoch glühen und entgasen zu können. Weiter war dadurch die Möglichkeit gegeben, im Hochvakuum das entgaste Blech in seiner Längsrichtung an der

anderen Elektrode *M* (Fig. 8) vorbei führen zu können. Zu diesem Zweck wurde z. B. die bei *S* (Fig. 8), an der genau dargestellten Überfangkappe, befindliche Schraube angezogen und die symmetrisch auf der anderen Rohrseite liegende nachgelassen. So konnte das Blech *J* (Fig. 8) nach zwei Richtungen an der gezeichneten Elektrodenspitze vorbeigeführt werden. Damit war die Möglichkeit gegeben, in *einem* Rohr eine große Zahl frischer Oberflächenpunkte des Bleches zu untersuchen.

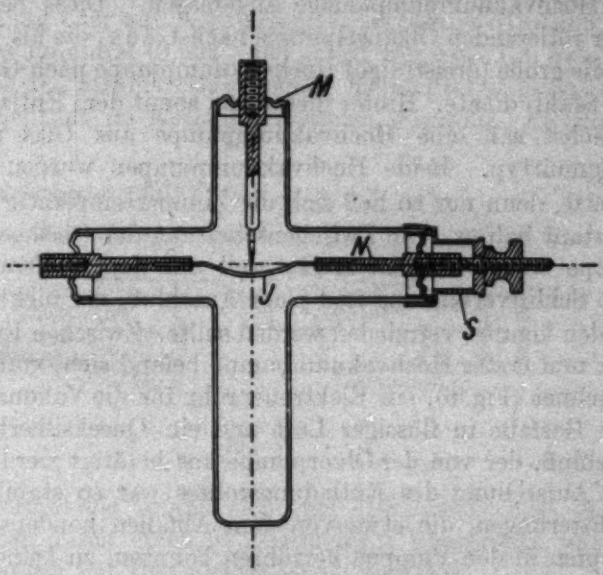


Fig. 8

Die Gesamtbewegungsfreiheit in der Längsrichtung des Bleches betrug bis zu 5 mm. Besonders wertvoll war auch die dadurch gegebene Möglichkeit, das Blech nach jedem Ausglühen immer wieder beliebig straff zu spannen. Auch dieses zweite Rohr konnte auf das Interferometer gesetzt und unter Vakuum von diesem abgenommen werden (in Wahrheit wurde immer das Interferometer vom Rohr entfernt). Dabei war das Ende *M* mit dem Schlittenaufsatz *V* (Fig. 6) verbunden, so daß die bei *M* sitzende Elektrode auch hier die durch das Interferometer zu bewegende war. Im folgenden wird das in Figg. 6 und 7 (Taf. III) abgebildete Rohr als Rohr I und das in Fig. 8 dargestellte als Rohr II bezeichnet.

Das in Figg. 6 und 7 (Taf. III) dargestellte Rohr I besitzt in einem Ansatz eine mit *Ae* bezeichnete Elektrode. Da diese nur für Entgasungszwecke von Bedeutung ist, so wird sie unter dem diesbezüglichen Absatz behandelt werden. Ebenso der die beiden Elektroden umgebende oben offene Zylinder *T* aus Tantalblech, der dem gleichen Zwecke dient.

2. Die Pumpanordnung. Die beiden beschriebenen und am Interferometer sitzenden Entladungsrohre wurden jeweils an die Hochvakuumpumpanlage angeblasen. Diese bestand aus einer rotierenden Ölkapselpumpe nach Gäde, die als Vorpumpe für die große (dreistufige) Hochvakuumpumpe nach Gäde (ganz aus Stahl) diente. Hinter dieser und somit dem Entladungsrohr zunächst saß eine Hochvakuumpumpe aus Glas nach dem Langmuirtyp. Beide Hochvakuumpumpen wurden elektrisch geheizt, denn nur so ließ sich die Zimmertemperatur genügend konstant halten. Die Zwischenschaltung der Glashochvakuumpumpe wurde vorgenommen, weil auf der Hochvakuumseite jede Schliffverbindung und jeder Anschluß, der nicht verblasen werden konnte, vermieden werden sollte. Zwischen Entladungsrohr und erster Hochvakuumpumpe befand sich, vom Rohr aus gerechnet (Fig. 6), ein Elektronenrohr für die Vakuummessung, eine Gasfalle in flüssiger Luft und ein Quecksilberbarometerabschluß, der von der Ölvorpumpe aus betätigt werden konnte. Die Aufstellung des Entladungsrohres war so stabil, daß Erschütterungen, die etwa von dem Abfallen kondensierter Hg-Tropfen in den Pumpen herrühren konnten, zu keiner bemerkbaren, störenden Auswirkung kamen. Aus dieser Befürchtung mußte eine rotierende Hg-Pumpe nach Gäde vermieden werden, da diese stärkere Erschütterungen auf die Glasleitung überträgt.

3. Die elektrische Anordnung. Infolge der Benutzung eines Galvanometers als Strommeßinstrument mußte, ebenso wie wegen der größer gewählten Elektrodenabstände, mit höherer Spannung gearbeitet werden. Es wurden deshalb zwei hintereinandergeschaltete Hochspannungsgleichstrommaschinen benutzt, die ihren Antrieb von einem mit ihnen auf gleicher Antriebswelle sitzenden Gleichstrommotor erfuhren. Die Dynamos wurden mit Fremderregung benutzt; dadurch war eine bequeme und genaue Spannungsregulierung ermöglicht. Sowohl Antriebsmotor wie Fremderregung wurden von je einer Akkumulatorenbatterie hoher Kapazität gespeist. Dadurch war eine völlige

Konstanz während der Versuche gewährleistet. Die entnommene Gleichspannung konnte bis auf 12500 Volt gesteigert werden. Fig. 9 zeigt die gesamte Schaltanordnung (Fig. 9). Das Entladungsrohr mit den beiden auf nahen Abstand gebrachten Kontakten lag mit einem Präzisionswiderstand von 1 Megohm (unterteilt in je 100000 Ohm; Siemens & Halske) und dem hochempfindlichen Galvanometer *G* (Hartmann & Braun; 1 mm = $2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Amp. in 2 m Skalenabstand) in Reihe. Durch einen Kommutator konnte an diesen Stromkreis wechselweise Hochspannung oder zur Kontaktabstandsprüfung (Abstand *O*!) ein geringes Potential (0,002 Volt) gelegt werden. Ein zweiter, unmittelbar im Stromkreis liegender Kommutator gestattete, die Stromrichtung im Entladungsrohr zu wechseln. Im Hoch-

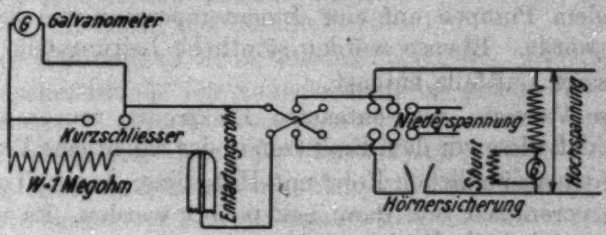


Fig. 9

spannungsstromkreis befand sich eine Hörnersicherung, deren beide Hörner durch einen Wollastondraht überbrückt waren. Diese Sicherung hat sich ausgezeichnet bewährt.

Die an den Elektroden liegende Hochspannung wurde ständig gemessen durch ein zur Entladungsstrecke parallel liegendes Präzisionsinstrument (Siemens & Halske; Bandaufhängung, Zeigerablesung, 318 Ohm, 1 Skt. = 0,00005 Volt), dem ein Widerstand von 33,1 Megohm vorgeschaltet war. Dieser bestand aus gealterten „Multohmstäben“[1]); trotz ständiger Kontrolle war bei den in Frage kommenden Stromstärken nie eine Inkonstanz festzustellen. Mit Hilfe eines weiteren, an den Klemmen des Instrumentes liegenden shunt-Widerstandes konnte jeder in Frage kommende Voltmeßbereich sofort eingestellt werden. Bei einer Einstellung von 12500 Volt für den

1) J. E. Lilienfeld u. W. Hofmann, Elektrotechn. Zeitschr. 44. S. 870. 1920.

ganzen Ausschlag konnten 50 Volt abgelesen und 10 Volt noch geschätzt werden. An den Klemmen des hochempfindlichen Galvanometers befand sich außerdem noch eine vom Beobachtungsplatz aus zu bedienende Kurzschlußvorrichtung (Fig. 9).

§ 5. Das Hochvakuum

Nachdem das Entladungsrohr (§ 4, 1) in das Interferometer eingesetzt und an die Pumpanordnung angeblasen war, wurde mehrere Stunden, immer unter Zwischenschaltung flüssiger Luft, gepumpt. Dann wurde, nachdem die Platinmembran durch eine Überfangkappe (a. a. O.) gegen das Eingedrücktwerden gesichert war, das Interferometer von dem Entladungsrohr abgenommen. Über dieses wurde dann ein elektrisch heizbarer Asbestofen geschoben, der unter fortwährendem Pumpen auf eine Innentemperatur von 380° gebracht wurde. Ebenso wurden sämtliche Leitungsteile bis an die flüssige Luftfalle entgast.

Für Versuche mit entgasten Elektroden wurde so verfahren, daß diese vor dem Einsetzen in das eigentliche Versuchsrohr in einem ähnlichen Rohr mit Hilfe einer Äonaspitze weitgehend vorentgast und dann neu poliert wurden. Es war ein Leichtes, dabei die Erhitzung bis zum Schmelzen des Tantals im Hochvakuum zu treiben.

Aus den Figg. 6 und 10 ist die für die Metallentgasung benutzte Anordnung ersichtlich. Bei *Ae* befinden sich zwei leitend verbundene, scharfe Metallspitzen, die an einem gemeinschaftlichen Zuführungsdraht *S* sitzen und in einem Abstand von etwa 1 mm je einer der beiden Elektroden *K* und *A* gegenüberstehen. Die beiden Elektroden werden leitend verbunden und an den positiven Pol einer Hochspannungsstromquelle gelegt. Die beiden Äonaspitzen werden mit dem negativen Pol verbunden. Bei genügender Spannung geht im Hochvakuum eine Elektronenentladung auf die Anoden über, welche so bis zum Schmelzen erhitzt werden können. Insbesondere gelingt es, sehr starke, lokal begrenzte Erhitzungen hervorzurufen, also die Elektroden anzustechen, wobei der ganze übrige Teil gleichzeitig auf Weißglut sein kann. In dem Vorentgasungsrohr wurde nur *eine* Äonaspitze benutzt und demgemäß nur eine Elektrode jeweils zur Behandlung eingesetzt. Um einen möglichst großen Teil der Elektroden auf höchste

Temperatur bringen zu können, besaßen diese an den Enden, mit denen sie befestigt waren, Einschnürungen, so daß die Wärmeableitung so dosiert werden konnte, daß der überwiegende Teil der Metallzylinder auf höchste Weißglut gebracht werden konnte. Es zeigte sich, daß bei dieser Entgasungsmethode von den Anoden Elektronen abspritzen, die das Glasrohr in kürzester Zeit durchschmelzen können. Zum Schutz gegen diese Erscheinung mußten die zu entgasenden Elektroden mit einem Tantalblechzylinder, der am Ende der einen Elektrode (bei *A*, Fig. 6) befestigt war, umgeben werden. Fig. 10 zeigt einen Schnitt durch das Entladungsrohr; die Anordnung des oben offenen Tantalzylinders *T* ist daraus in bezug auf die Elektroden und die Äonaspitzen *Ae* ersichtlich (Fig. 10). Analog mußte die Einschmelzstelle der Äonaelektrode *Ae* durch eine Tantalblechscheibe *S* (Fig. 6) geschützt werden. Durch die reflektierten Elektronen kam der Tantalzylinder gleichzeitig auf höchste Glut, man konnte auf ihm außerdem das sprunghafte Wandern besonderer Bestrahlungszentren beobachten; an diesen fand eine so heftige Erhitzung statt, daß das Tantalblech oberflächlich angeschmolzen wurde. Diese Entgasungsanordnung der Elektroden wurde mit Energien bis zu 400 Watt dauernd beschickt. In einem Fall wurde trotz Metallschutz das Glasrohr momentan durchgeschmolzen und zwar von einem Elektronenbündel, das sich in der Achse des Rohres bewegte.

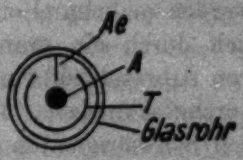


Fig. 10

Die Elektroden des außerdem benutzten Entladungsrohres II (Fig. 8) konnten teils durch unmittelbare Stromheizung, teils durch Elektronenbewerfung vom glühenden Blech *J* aus entgast werden. Dieses Tantalblech *J*, das mittels Durchbiegung der beiden es tragenden Platinmembranen sowohl gespannt als auch an der Spitze der anderen Elektrode unter Hochvakuum vorbeigeführt werden konnte, war durch zwei Stäbe aus Vakuumnickel (Heräus) gehalten, die wiederum an den Enden durch Einschnürungen so dimensioniert waren, daß sie selbst — wenn das Blech sich auf Weißglut befand — in helle Gelbglut kamen. Das meist benutzte Tantalblech hatte eine Dicke von 0,07 mm und war 4 mm breit. Bei einer Heizstromstärke von 26,4 Amp. schmolz es durch. Für stärkere Bleche wurden die Platin-

membranen bis zu einer Heizstromstärke von 75 Amp. beansprucht, die einer Akkumulatorenbatterie von sehr hoher Kapazität entnommen wurde. Die zweite Spitzenelektrode (Fig. 8, *M*), ebenfalls aus Tantal, konnte durch Elektronenbewerfung vom glühenden Blech aus bis zum Schmelzen gebracht werden. Je nach ihrer Form kamen dafür Ströme bis 50 Milliamp. bei einer Gleichspannung von mehreren Tausend Volt (je nach Glühtemperatur) zur Anwendung. Auch hier wurden manchmal entfernt liegende Stellen des Glasrohres, die sich durch ein oranges Leuchten verrieten, offenbar infolge von Anwesenheit von Oxydspuren, in wenigen Sekunden lokal durchgeschmolzen. Infolge dieser nicht immer zu beherrschenden Schwierigkeiten kamen insgesamt 38 Entladungsrohre zur Anwendung.

§ 6. Die Entgasungsmethoden

Der höchste Entgasungszustand eines Metalles in einem es umgebenden Hochvakuum wird nicht dadurch erreicht, daß man dasselbe möglichst lange auf höchster Glühtemperatur hält. Es zeigte sich vielmehr auch hier — wie schon von O. Rietschel (a. a. O.) in ähnlicher Weise beschrieben —, daß es viel zweckmäßiger ist, das Metall im Hochvakuum bester Beschaffenheit kurz und intensiv zu erhitzen und dann mit der Temperatur über sehr lange Zeiträume langsam herabzugehen. Erst nachdem die Elektroden wiederholt und lange so vorbehandelt waren, wurden sie im eigentlichen Versuchsrohr nach erfolgter Neupolitur, unmittelbar vor der Messung noch einmal viele Stunden diesem Prozeß unterworfen. Für einige Versuche wurden die Enden der Kontakte, die für die Stromübergänge in Frage kamen, wiederholt im Vorentgasungsrohr angeschmolzen. Das so behandelte Tantal hatte ein rein silbergraues Aussehen, war sehr geschmeidig und ließ sich sehr gut polieren. In einigen Fällen wurde das Tantal bei Weißglut durch in das Hochvakuum eingeführten Wasserstoff (durch Palladiumrohr) besonders reduziert. Nach völliger Entgasung ergaben die so behandelten Elektroden keinen Unterschied hinsichtlich der Meßergebnisse.

§ 7. Die Politur der Elektroden

Die Elektroden bestanden aus Tantalstäben von 4 mm Dicke und waren für symmetrische Anordnung an den einander

zugekehrten Enden sphärisch genau geschliffen und mit höchster Vollkommenheit poliert. Das Schleifen geschah unmittelbar in einer Zentrierbank, das Polieren in einer selbst zusammengestellten Poliermaschine. Schleif- und Polierschalen wurden von der Firma Zeiss in liebenswürdiger Weise überlassen. Es kamen Krümmungsradien von 20 und 4 mm in Anwendung. Die in der Optik bekannten Polierverfahren, wie Tuch-, Leder-, Papier- und Pechpolitur wurden alle durchprobiert. Da die Elektroden doch entgast wurden, war es von großem Vorteil, naß polieren zu können. Für den vorliegenden Zweck blieb es dann bei Lederpolitur (in Polierschale) mit Methylalkohol und einer ausgezeichneten, amethystfarbenen Diamantine, welche die Firma Dr. Steeg & Reuter-Homburg freundlichst überließ. Auch Poliergrün (Chromoxyd) hat sich gut bewährt. Zum Vergleich wurden zwei Elektroden zwecks Politur an eine renommierte optische Firma gegeben; sie erwiesen sich jedenfalls bei den Messungen nicht besser als die selbst hergestellten. Auch mikroskopisch war kein diesbezüglicher Unterschied festzustellen.

Für die Versuche: Spitze gegen sphärische Elektrode war es zweckmäßig, auch hier möglichst definierte Krümmungen zu haben. Die Spitzen wurden deshalb immer unter gleichem Winkel in einer Spitzenschleifmaschine geschliffen und dann von Hand wie oben poliert. Für im Hochvakuum geschmolzene Spitzen wurde der Prozeß mehrmals wiederholt. Für die Spitzenelektroden kam Tantal von 3,5 mm Durchmesser zur Verwendung. Nicht polierte Spitzen sind nicht brauchbar, sie werden bei den Entladungsversuchen zerstört. Fig. 11, Taf. IV zeigt einen besonders krassen Fall an einer nichtpolierten und nichtentgasten Spitze im Hochvakuum (Vergrößerung 45fach) (Fig. 11, Taf. IV). Aus der Figur ist weiter der benutzte Winkel zu entnehmen, doch muß infolge der Politur die für die Entladung in Frage kommende Stelle als sphärische Fläche von kleinem Krümmungsradius aufgefaßt werden. Die jeweilige Größe desselben wurde unter dem Mikroskop festgestellt und ist bei den zugehörigen Messungen angegeben.

§ 8. Die Vakuummessung

Die Vakuummessung erfolgte mit einer Verstärkerröhre bekannter Dimensionen und Eigenschaften, die als Ionisations-

manometer benutzt wurde.[1]) Wenngleich es möglich gewesen wäre, eine diesbezügliche Anordnung in das Entladungsrohr selbst zu verlegen, so wurde doch davon abgesehen, da sich zeigte, daß sich der Ionisationsstrom nie während einer Messung änderte. Doch wurde das Elektronenrohr möglichst nahe an das Entladungsrohr gesetzt (Fig. 6). Die Stromspannungscharakteristik entsprach genau dem $V^{3/2}$-Gesetz. Als Meßschaltung wurde die von H. Simon in seiner Arbeit mit B bezeichnete benutzt.[1]) Aus diesen Messungen wurden Vakua bis $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg erreicht bzw. ermittelt. Es kann jedenfalls mit Sicherheit gesagt werden, daß die Vakua höher als 10^{-6} mm Hg waren. Die jeweiligen Vakuumwerte sind bei den Meßergebnissen angeführt.

§ 9. Die Meßergebnisse

1. Die Störungseinflüsse

Bei der Verwirklichung der in § 3 beschriebenen Stromübergangserscheinungen in Luft oder im Hochvakuum zwischen nicht entgasten Metallelektroden gelingt es, die sich überlagernden Erscheinungen noch weiter zu trennen. Man kann nämlich für jede benutzte Feldstärke einen kritischen Abstand finden, bei dem nur noch die Störungen sich am Meßinstrument auswirken, der eigentliche Stromübergang wegen zu geringer Empfindlichkeit des Meßinstrumentes aber nicht mehr in Erscheinung tritt. Ist dieser Fall verwirklicht, so schwingt nach jeder Ladungsabgabe eines vom Feld losgerissenen Metallteilchens das Galvanometersystem voll aus; es werden also auch Schwingungen über den Nullpunkt hinaus nach der negativen Seite der Skala beobachtet. Es kann dann der Fall eintreten, daß nach langer Zeit die Losreißung von Teilchen aufhört und der Ausschlag dauernd wieder auf Null zurückgeht. Es findet also durch das Feld gewissermaßen eine allmähliche Säuberung der Metalloberflächen statt für einen gegebenen Abstand.

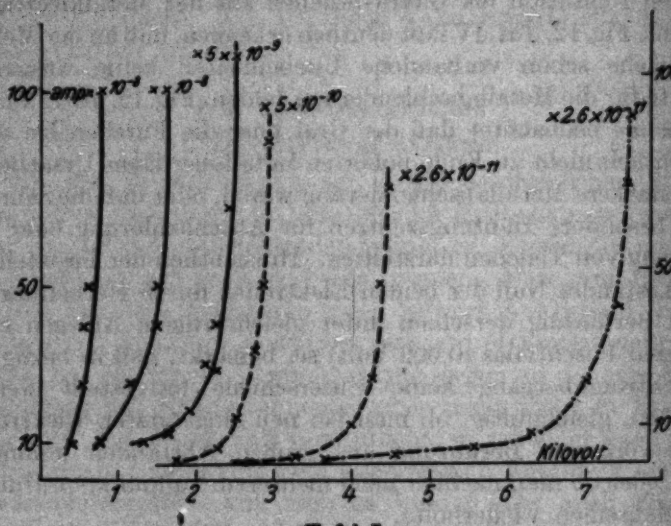
Sind jedoch die kritischen Elektrodenabstände so gewählt, daß außer den Störungserscheinungen noch ein kontinuierlicher Strom übergeht, so gelangt der Ausschlag niemals auf die negative Seite der Skala. Die Erscheinung wird mit zunehmender sehr langer Zeitdauer ruhiger, das Aufschaukeln der Ausschläge nimmt ab und es sind unter Umständen auch Strom-

1) H. Simon, Zeitschr. f. techn. Phys. 5. S. 221. 1924.

ablesungen bei nicht entgasten Metallen zu erhalten, die aber niemals vollkommen konstant werden. Um den Charakter der Erscheinungen eindeutig festzulegen und um zuverlässige Messungen ausführen zu können, ist also eine Entgasung der Elektroden unbedingt erforderlich; um so mehr, als auch gezeigt werden kann, daß der Gasgehalt des Metalles auch noch eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Stromspannungscharakteristik der Entladungserscheinungen spielt. Bei nicht entgasten Metallen sind also die Meßergebnisse — abgesehen von der dadurch bedingten mechanischen Erschwerung der Messungen — durch mindestens zwei Faktoren gefälscht, wenn man von einer zufälligen Ionisation bei Gasausbrüchen aus der Metalloberfläche absieht. Fig. 12, Taf. IV läßt deutlich erkennen, daß an der Metalloberfläche schon vorhandene Unebenheiten keine Ausgangspunkte für die Metallabschleuderung bilden (Fig. 12, Taf. IV). Es wurde nie beobachtet daß der Grat oder die Furchen bei einer absichtlich nicht zu Ende polierten Metalloberfläche Ursache für eine stärkere Metallabschleuderung wären, oder daß die Schrammen besondere Häufungszentren für Abschleuderung oder Anlagerung von Teilchen darstellten. Hinsichtlich der Feststellung des Abstandes Null der beiden Elektroden durch Herbeiführung einer Berührung derselben unter gleichzeitigem Anlegen eines niederen Potentiales (0,002 Volt) sei bemerkt, daß in bezug auf den Stromübergang keine Unterschiede festgestellt werden konnten, gleichgültig, ob man bei neu eingesetzten Elektroden ohne vorherige Berührung aus großen Abständen kommend maß, oder ob man nachher nach mehreren Nullpunktsprüfungen die Meßreihen wiederholte.

Die ersten Entladungsversuche wurden mit zwei symmetrischen Platinelektroden (Heräus) angestellt. Zwei massive Platinzylinder von je 8 mm Länge und 4 mm Durchmesser wurden auf Vakuumnickelhalter gleicher Dicke (Heräus) aufgesetzt und an den einander zugekehrten Enden, wie beschrieben, sphärisch angeschliffen und vollkommen poliert (Krümmungsradius = 20 mm). Nach weitgehender Entgasung ergab sich im Hochvakuum eine Stromspannungscharakteristik, die dem $V^{3/2}$-Gesetz sehr nahe kam. Da bei den benutzten hohen Feldern und den geringen Strömen Raumladungswirkungen ausgeschlossen erschienen, mußte dieses Ergebnis als Zufall betrachtet werden. Hr. Schottky machte mich in einer darüber geführten

Korrespondenz in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, daß beim Platin die Entgasungstemperatur möglicherweise nicht genügend hoch getrieben werden könnte, so daß Verunreinigungen mit Spuren anderer Metalle trotzdem wohl noch vorhanden sein könnten. Die Versuche mit Platin wurden deshalb aufgegeben und für die weiteren Untersuchungen wurde Tantal benutzt. Dabei konnte dann gezeigt werden, daß, nachdem die mechanischen Störungen beseitigt waren, für nichtentgaste Metalle die Pumpdauer und für entgaste der Entgasungsgrad eine entscheidende Rolle für den Charakter der Stromübergänge spielte.



Tafel I

1 — Elektroden nicht entgast, steigende Pumpdauer
2 --- Höchstes Außenvakuum, steigende Entgasungsdauer
3 —·— Höchstes Außenvakuum, höchste Entgasung, Elektroden im Hochvakuum angeschmolzen
Kontaktabstand: 0,01 mm
1 und 2 Tantalspitze gegen sphärische Tantalfläche (r = 4 mm)
3 . . . . . Blech

In Tafel I sind diese Einflüsse dargestellt (Tafel I). Die ersten drei ausgezogenen Kurven — zusammengefaßt unter 1 — zeigen die Änderung der Stromspannungscharakteristik mit zunehmender Pumpdauer an einer spitzen und sphärischen Tantalelektrode. Letztere war bei einem früheren Versuch durch das

Feld schon weitgehend mechanisch gereinigt (vgl. oben) worden. Die spitze Elektrode zeigt naturgemäß die Metallabschleuderung in der eingangs beschriebenen Form an sich schon in viel geringerem Maße, besonders wenn sie poliert ist.

Sämtliche Kurven der Tafel I sind für einen Elektrodenabstand von 0,01 mm aufgenommen. Sie sind aus verschiedenen Versuchsreihen zusammengestellt. Die unter 1 zusammengefaßten Kurven (ausgezogen) sind mit einem Deprezinstrument aufgenommen, das nach Bedarf verschieden geshuntet war. Die anderen Kurven mit dem früher erwähnten hochempfindlichen Galvanometer, das bei der ersten Kurve der Gruppe 2 (gestrichelt; von links) ebenfalls geshuntet war. Die Spitze war immer mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Abszissen sind die angelegten Spannungen in Kilovolt (Kv), Ordinaten die übergehenden Ströme in Ampere. Die jeweilige Größenordnung steht oben an jeder einzelnen Kurve. Die Versuche der Gruppen 1 und 2 sind im Rohr 1 (Figg. 6 und 7, Taf. III), die strichpunktierte Kurve 3 im Rohr II (Fig. 8) ausgeführt. Da während des Pumpens das ständig kontrollierte Vakuum sich nicht mehr merklich änderte, so muß angenommen werden, daß die Veränderung der Kurven mit steigender Pumpdauer auf das allmähliche Verschwinden von adhärierenden Oberflächenschichten zurückzuführen ist. Eine Veränderung der Elektroden, die bei nicht polierten Spitzen (vgl. oben) möglich ist, hätte sich in groben Änderungen der Stromwerte während der Beobachtung gezeigt.

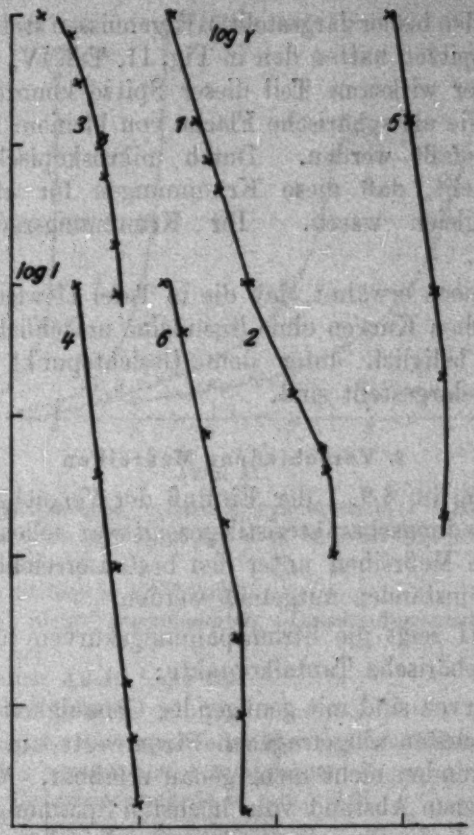
Die Kurvengruppe 1 in Tafel I zeigt das Ansteigen der benötigten Spannung für das Einsetzen beobachtbarer Ströme mit zunehmender Pumpdauer. Mit weiterer Dauer ändert sich die Größenordnung der Ströme. Diese Änderung setzt sich mit einsetzender Entgasung fort, wie Kurve 1 (von links; gestrichelt) der Gruppe 2 erkennen läßt. Für höchste Entgasungsdauer (Kurve 2 der Gruppe 2) und für eine wiederholt im Hochvakuum angeschmolzene, frisch polierte und im Versuchsrohr weiter entgaste Spitzenelektrode (strichpunktierte Kurve der Gruppe 3) ändert sich die Größenordnung der Ströme nicht mehr. Doch steigt vergleichsweise die für das Einsetzen einer bemerkbaren Entladung nötige Spannung weiter. Auch nimmt die Steilheit des Anstieges der Charakteristik ab. Bei den 3 Kurven der Gruppe 1 sind die höchsten Stromwerte sehr

unsicher; die eingetragenen Punkte bedeuten nur einen äußerst starken Stromanstieg mit zunehmender Spannung. Doch ist diese Zone für weitere Betrachtungen von großer Bedeutung. Die Kurven der Gruppe 1 sind weiter nicht genügend genau reproduzierbar, sie geben nur den Charakter des starken Stromanstieges, der aber völlig gewahrt bleibt. Die erste Kurve der Gruppe 2 kann genügend reproduziert werden. Kurve 2 dieser Gruppe und die Kurve der Gruppe 3 sind für die gleichen Elektroden beliebig reproduzierbar. Das als Anode dienende Tantalblech in Gruppe 3 der Tafel I war durch Stromheizung bis nahe an den Schmelzpunkt unter Beobachtung der in § 6 gegebenen Regeln entgast.

Trägt man die in Tafel I wiedergegebenen Charakteristiken logarithmisch auf (Tafel II), so lassen sich aus den so erhaltenen Kurven weitgehende Schlüsse hinsichtlich der Entladungsform ziehen. Es zeigt sich nämlich, daß je nach Vorbehandlung der Elektroden und je nach den äußeren Umständen, unter denen die Entladung verwirklicht wird, die ganze Kurve — soweit gemessen — oder fast immer ein Teil derselben mit sehr großer Annäherung als Gerade unter verschiedenster Neigung aufgefaßt werden kann. Bei nicht in jeder Weise vollkommen behandelten Elektroden im Sinne der bisherigen Darlegungen lassen sich je nach Zusammentreffen verschiedener Umstände beliebige Entladungsgesetze erhalten. Daraus erklärt sich mühelos, daß in einem Falle bei Platin (vgl. oben) das $V^{3/2}$-Gesetz in großer Annäherung herauskam. Variiert man auch noch Abstände und Außenvakuum, so sind sogar Fälle beobachtbar, wo eine starke Annäherung an das Ohmsche Gesetz festzustellen ist. Es zeigt sich also eindeutig, daß der Stromübergang bei kleinen Elektrodenabständen durch das Zusammentreffen aller möglichen Überlagerungserscheinungen bedingt sein kann, wenn nicht die bisher beschriebenen störenden Umstände verschiedenster Art, welche die Entladung beeinflussen, weitgehendst beseitigt werden, wie dies in den Kurven der Gruppe 2 und insbesondere bei Gruppe 3 der Tafel I zum Ausdruck kommt. Die an den logarithmischen Kurven stehenden Nummern in Tafel II entsprechen fortlaufend den Kurven in Tafel I, von links nach rechts laufend.

Auch bei den Kurven 5 und 6 in Tafel II, die also die vollkommensten Versuchsbedingungen wiedergeben, sind aus-

gezeichnete Stellen zu bemerken, von denen ab die Kurve anders gerichtet verläuft. Es wird später gezeigt werden, daß diese Stellen für die Auffassung der Entladungserscheinungen von größter Bedeutung sind. Sie treten auch bei nicht entgasten Elektroden auf, sogar in noch viel ausgesprochenerem



Tafel II

Maße. Hat man zwei symmetrische Flächenelektroden, die mangels entsprechender Vorbehandlung noch die eingangs erwähnten Metallabschleuderungen zeigen, so treten diese Unstetigkeitszonen infolge der ganz unregelmäßigen und sprunghaften Stromwerte nicht sichtbar in Erscheinung. Bei den beobachteten und zu den Messungen benutzten Elektrodenabständen gibt es jedoch immer eine kritische Spannung — je

nach Vorbehandlung früher oder später einsetzend —, bei welcher der Strom so stark ansteigt, daß der gewählte Meßbereich des Instrumentes nicht mehr ausreicht, um die Erscheinung weiter zu verfolgen. Nur durch Benutzung relativ sehr geringer Begrenzungswiderstände im Meßstromkreis (§ 4, 3) traten diese Vorgänge genügend in Erscheinung.

Die bei den bisher dargestellten Ergebnissen stets als Kathode benutzten Spitzen hatten den in Fig. 11, Taf. IV, dargestellten Winkel. Der wirksame Teil dieser Spitze konnte infolge der Poliermethode als sphärische Fläche von kleinem Krümmungsradius aufgefaßt werden. Durch mikroskopische Kontrolle wurde erreicht, daß diese Krümmungen für alle Versuche möglichst gleich waren. Ihr Krümmungsradius betrug: 0,08 (3) mm.

Es sei noch erwähnt, daß die in Tafel II wiedergegebenen logarithmischen Kurven ohne irgendeine ursächliche Beziehung zueinander lediglich unter dem Gesichtspunkt der Raumausnutzung dargestellt sind.

2. Verschiedene Meßreihen

Nachdem im § 9, 1 der Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Entladungscharakteristik gezeigt war, sollen nachstehend verschiedene Meßreihen unter den besten erreichbaren experimentellen Umständen mitgeteilt werden.

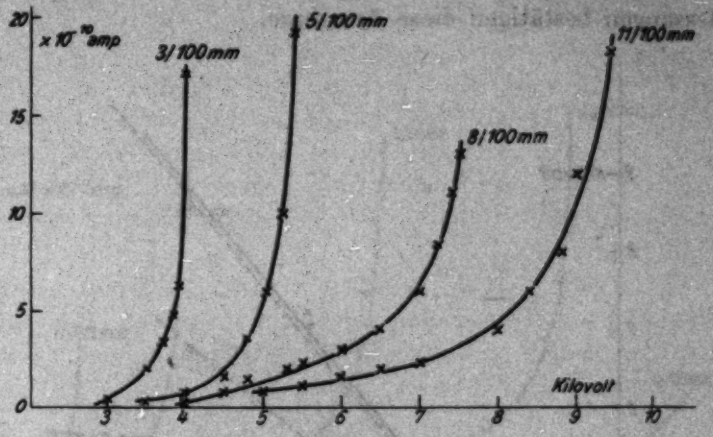
Tafel III zeigt die Stromspannungskurven für zwei symmetrische sphärische Tantalkontakte:

Die Kurven sind mit genügender Genauigkeit reproduzierbar, die höchsten eingetragenen Stromwerte aus bereits mitgeteilten Gründen nicht mehr genau erfaßbar. Mißt man für einen gegebenen Abstand vom höchsten Spannungswert, rückwärts gehend, die Charakteristik noch einmal durch, so zeigt sich die bemerkenswerte Erscheinung, daß die jeder Spannung entsprechenden Stromwerte um einen kleinen, ziemlich konstanten Faktor kleiner sind gegenüber der aufsteigenden Messung. Eine ähnliche Erscheinung wurde von K. Cunradi[1]) bei dem Versuch, von dem von Lilienfeld beschriebenen Äonaeffekt eine Charakteristik aufzunehmen, beobachtet. Sie

1) K. Cunradi, Beiträge zur autoelektronischen Entladung. Leipziger Dissertation 1925.

steht im Zusammenhang mit später zu behandelnden Ergebnissen.

Es zeigt sich, daß die zur Erzeugung gleicher Ströme in verschiedenen Abständen erforderliche Spannung nicht proportional mit den Abständen steigt, wohl aber in genügender



Tafel III

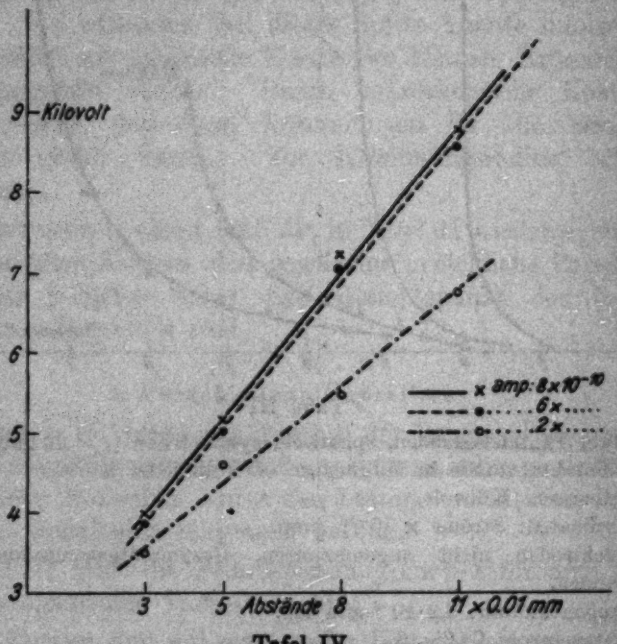
Zwei Tantalelektroden, sphärisch, symmetrisch ($r = 20$ mm),
Kontaktabstände in Millimetern oben an jeder Kurve,
Abszissen: Kilovolt,
Ordinaten: Ströme × 10^{-10} Amp.
Elektroden nicht angeschmolzen, Gesamtentgasungsdauer etwa $4^1/_2$ Stunden,
Außenvakuum: $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.
Versuchsrohr I (Fig. 6).

Tafel IV zeigt für die vorstehenden Kurven (Tafel III) den Potentialgradienten für drei verschiedene Stromstärken.
Abszissen: Elektrodenabstände in mm × 0,01.
Ordinaten: Spannungen in Kilovolt.

Annäherung linear. Trägt man für die in Tafel III wiedergegebenen Werte nicht die Spannung sondern das Feld als Funktion der Ströme auf, so zeigt sich, daß die Kurven nicht zusammenfallen.

Es ist ersichtlich, daß die in Tafel IV dargestellten Potentialgradienten für verschiedene Ströme ein abweichendes Verhalten zeigen. Wenngleich ohne großen Fehler die Kurven als Gerade dargestellt werden können, so sind doch bei allen

Meßreihen — wie auch in der Abbildung erkennbar — kleine Abweichungen vorhanden. Sie kehren so stetig wieder, daß sie sicher nicht als Meßfehler aufzufassen sind. Vielmehr ist anzunehmen, daß bereits für die hier benutzten Elektrodenabstände der Einfluß der Oberflächenkrümmung der Kontakte in Erscheinung tritt. Auf größere Abstände ausgedehnte Messungen bestätigen diese Annahme.



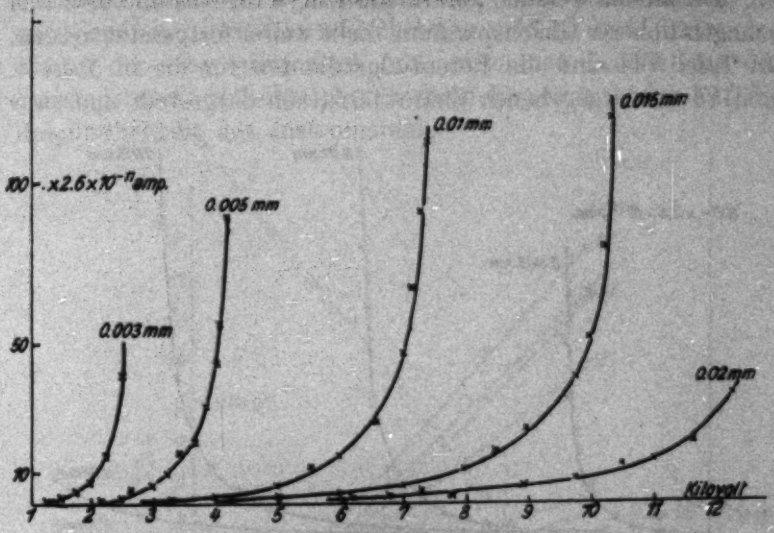
Tafel IV

Zwei Tantalelektroden, symmetrisch, Enden sphärisch ($r = 20$ mm), Potentialanstieg als Funktion des Elektrodenabstandes für jeweils gleiche Ströme.

Da sich schlanke Spitzen besser entgasen lassen als relativ dicke zylindrische Elektroden und auch dem im Hochvakuum benutzten Schmelzverfahren leichter zugänglich sind, wurden die Messungen auch auf diesbezügliche Elektrodenanordnungen ausgedehnt, so, daß eine Spitze beschriebener Form einer Elektrode mit schwächer gekrümmter Oberfläche gegenübergestellt wurde.

Tafel V zeigt die Charakteristik für eine derartige Anordnung, die im Versuchsrohr I (Fig. 6) wiederholt durchgemessen

wurde. Da eine gut vorbehandelte Spitze, wie beschrieben, schon an sich ein reineres Arbeiten gestattet gegenüber symmetrischen sphärischen Elektroden, so war es möglich, hierbei noch auf wesentlich kleinere Abstände überzugehen, ohne daß am Galvanometer beobachtbare Störungen aufgetreten wären.



Tafel V

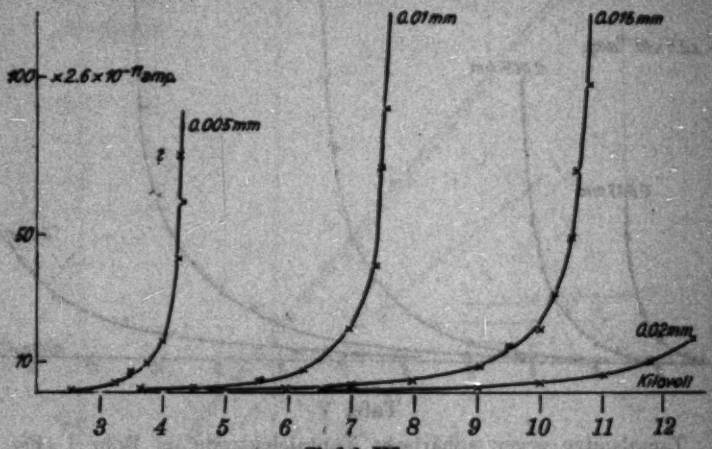
Tantalspitze gegen sphärische Tantalelektrode im Rohr I (Fig. 6),
Tantalspitze wie Fig. 11, wirksamer Teil $r = 0{,}08\,(4)$ mm im Hochvakuum angeschmolzen, neu poliert,
sphärische Tantalelektrode: $r = 4$ mm,
Gesamtentgasungsdauer etwa 30 Stunden,
Außenvakuum: $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg,
Kontaktabstände in Millimetern oben an jeder Kurve,
Abszissen: Kilovolt,
Ordinaten: Ströme $\times\ 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Gegenüber den in Tafel III dargestellten Kurven steigt hier die für die Einleitung des Stromübergangs benötigte Spannung stark an. Der Anlaufteil der Kurven ist länger und flacher. Die Felder nähern sich stark der Größenordnung 10^7 Volt/cm.

Bei dem folgenden Versuch, der in Tafel VI wiedergegeben ist, steigen die Spannungen bzw. Felder noch weiter an. Hierbei ist im Versuchsrohr II (Fig. 8) als Anode ein gespanntes Tantalblech benutzt, das bis nahe an den Schmelz-

punkt entgast ist. Allerdings war es hierbei nicht möglich, mit den Abständen unter 0,05 mm zu gehen. Es ist bemerkenswert, daß auch bei den benutzten Abständen keine Durchbiegung des gespannten Bleches infolge der auftretenden Zugkräfte beobachtet wurde.

Bei diesem Versuch konnte die Kurve für Abstand 0,02 mm mangels höherer Gleichspannung nicht weiter fortgesetzt werden. In Tafel VII sind die Potentialgradienten für die in Tafel V und VI wiedergegebenen Charakteristiken dargestellt und zwar

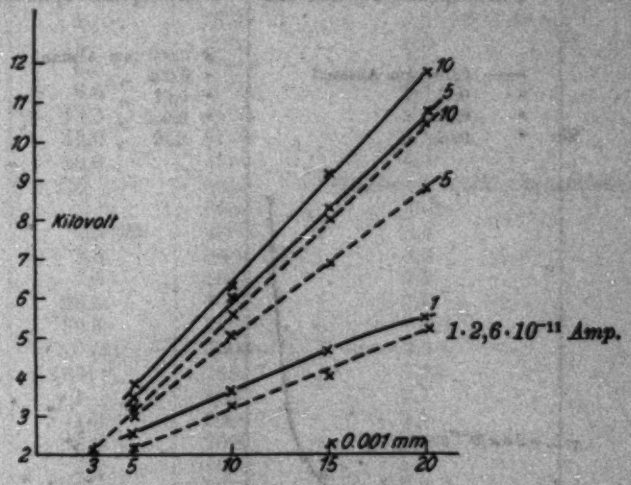


Tafel VI

Tantalspitze gegen gespanntes Tantalblech im Rohr II (Fig. 8),
Tantalspitze, wie Fig. 11, (Taf. IV), wiederholt im Hochvakuum angeschmolzen, neu poliert, wirksamer Teil: $r = 0{,}08\,(2)$ mm,
Tantalblech: 0,07 mm dick, 4 mm breit, bis nahe an Schmelzpunkt entgast, wiederholt poliert.
Gesamtentgasungsdauer etwa 30 Stunden,
Außenvakuum: $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ mm Hg,
Kontaktabstände in Millimetern oben an jeder Kurve,
Abszissen: Kilovolt,
Ordinaten: Ströme $2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Amp.

für drei verschiedene Stromstärken. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf den Versuch Tantalspitze—Blech, die gestrichelten auf den: Tantalspitze—sphärische Elektrode. Auch hier machen sich wieder Anzeichen eines nicht streng geradlinigen Verlaufes bemerkbar. Die Kurven für die stärkeren Ströme nähern sich einem proportionalen Verlauf der Spannung mit dem Abstand, doch ist diese Eigenschaft wiederum nicht

streng erfüllt und wohl nicht durch die Versuchsfehler allein zu erklären. Vielmehr dürfte auch hier der Einfluß der Krümmungen erkennbar sein. Für die schwächsten meßbaren Ströme ($1 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Amp.) stellen die Kurven gleichzeitig den *kritischen* Potentialgradienten dar, also das für die Versuchsanordnung merkbare Einsetzen einer Entladung. Für diese Kurven ist die Proportionalität am schlechtesten erfüllt, doch dürfte das mit an der sehr schwierigen und ungenauen Feststellung des Vorhandenseins so schwacher Ströme liegen in bezug auf die Empfindlichkeit des Instrumentes.

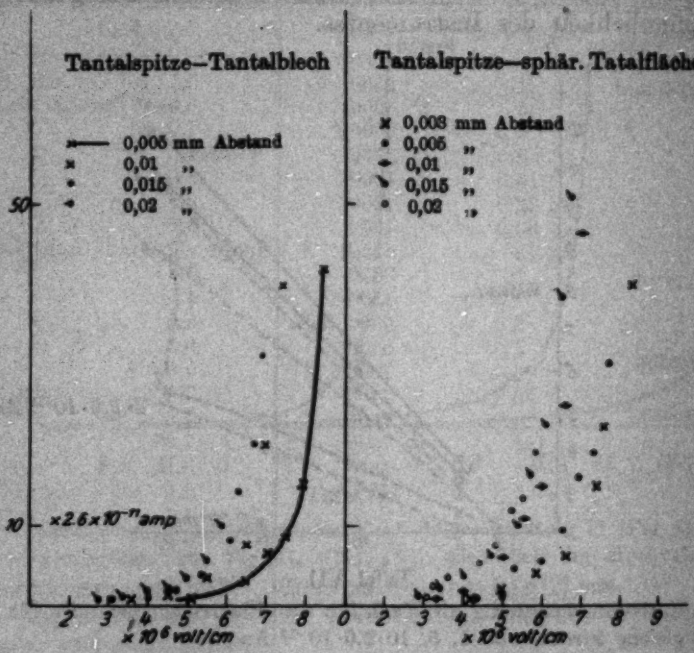


Tafel VII

Entladungsspannung als Funktion des Elektrodenabstandes für jeweils gleiche Ströme von 1, 5, $10 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
Tantalspitze—Tantalblech (Kurven ausgezogen, vgl. auch Tafel VI),
Tantalspitze—sphärische Elektrode (gestrichelt vgl. auch Tafel V),
Abszissen: Elektrodenabstände in mm · 0,001,
Ordinaten: Kilovolt.

Es ist für die weitere Deutung der beschriebenen Entladungsvorgänge von Wichtigkeit zu untersuchen, ob die auftretenden Felder einigermaßen konstant sind. Trägt man die Ströme als Funktion der Felder für die untersuchten Abstände auf, so müßten demnach die verschiedenen Abständen entsprechenden Kurven zusammenfallen. In den Tafeln VIII und IX sind die diesbezüglichen Zusammenstellungen, entnommen den Tafeln V und VI, wiedergegeben.

Es zeigt sich für die größeren Abstände eine gute Überlagerung der Kurven; für die kleinen fehlt das Zusammenfallen. Doch ist zu entnehmen, daß für den Anlauf der Kurven die Übereinstimmung am besten ist, auch für die kleinen Abstände. Dieser Teil der Kurven entspricht aber Werten, die am sichersten gemessen werden können. Außerdem fallen Abstandsänderungen (insbesondere ist dies, wie schon erwähnt, bei dem ausgespannten



Tafel IX Tafel VIII

Blech zu befürchten) bei den kleinsten Abstandswerten prozentual am meisten ins Gewicht. In der Tat zeigen ja gerade diese Werte die größte Abweichung. Doch dürfte im Hinblick auf die Schwierigkeit der ganzen Messungen die Übereinstimmung eine genügende sein. Trotzdem ist, wie wiederholt bei Darstellung der Gradienten bemerkt, aus den Messungen — selbst unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Versuchsfehler bei diesen kleinen Abständen — zu entnehmen, daß das Feld für immer größer werdende Abstände nicht konstant

bleibt. Bei den kleinsten Abständen wird dabei die Potentialdifferenz verhältnismäßig geringer.

Obwohl aus den Kurvendarstellungen die Einzelwerte genügend genau zu entnehmen sind, soll in der nachstehenden Tabelle eine Zusammenstellung der Messungen für die Kurven der Tafel VI gegeben werden. Jeder Einzelwert ist dabei das Mittel aus drei gemessenen, die voneinander wenig abweichen.

Tantalblech—Tantalspitze (Tafel VI).

Abstand	Skalenteile[1])	Volt	Feld
0,005 mm	1	2550	$5{,}1 \cdot 10^6$ Volt/cm
	3	3250	6,5
	6,5	3500	7,0
	8,5	3750	7,5
	15,5	4000	8,0
	42,0	4250	8,5
	60,0	4350	8,7
	75	4250!	Spannung sinkt (Äonaeffekt)
0,01 mm	1	3650	3,65
	1,5 (6)	4500	4,5
	3,5	5500 (50)	5,5
	7,5	6500	6,5
	20,0	7000	7,0
	39,5	7400	7,4
	70 (5)	7500	7,5
	(89)	7550?	7,55
0,015 mm	1	4650	3,1
	1,3	6000	4,0
	2,0	7000	4,7
	3,8	8000	5,4
	8	9050	6,1
	14,5	9500	6,3
	20,0	10000	6,7
	31,0	10250	6,9
	49	10500	7,1
	70	10600	7,15
	96?	10800	7,3
0,02 mm	1	5500	2,75
	1,3?	6500	3,35
	1,5	7000	3,5
	1,7	8000	4,0
	2,0	9000	4,5
	3,3	10000	5,0
	5,5	11050	5,5
	10	11750	5,9
	17	12500	6,25

Die Werte hinter dem Komma sind dabei auf eine Stelle abgerundet.

1) 1 Skalenteil $= 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Amp.

§ 10. Diskussion der Meßergebnisse

Die bisherigen Versuche haben ergeben, daß es möglich ist, die eingangs ausführlich beschriebenen und von anderen Forschern (a. a. O.) wiederholt diskutierten Störungserscheinungen mechanischer Art durch entsprechende Behandlung der Elektroden im extremen Vakuum so weitgehend zu beseitigen, daß für große Gebiete zuverlässige und reproduzierbare Stromspannungsmessungen in bezug auf das vorliegende Problem ermöglicht werden. Es zeigte sich dabei, daß der Entgasungsgrad der Elektroden für die Größenordnung der Ströme eine wesentliche Rolle spielt. Im Zusammenhang damit konnte gezeigt werden, daß für die Stromspannungscharakteristik beliebige Gesetze zu erhalten sind, solange nicht der höchste Entgasungszustand der Metalle durch Schmelzen im Hochvakuum hergestellt ist. Die bisher beobachteten Effekte, sei es in Luft von Atmosphärendruck oder in einem mäßigen Vakuum (Rother, a. a. O.), oder in einem besseren Vakuum — jedoch nicht Hochvakuum im Sinne der Technik (Hoffmann, Rohmann, a. a. O.) — müssen also im Sinne der vorliegenden Ergebnisse als eine Übereinanderlagerung verschiedener Entladungsvorgänge gedeutet werden. Diese können dabei, je nach benutzter Arbeitsmethode, darüber hinaus mehr oder weniger durch die beschriebenen und diskutierten Störungserscheinungen beeinflußt gewesen sein. Es ergibt sich mit Sicherheit, daß ein Elektroneneffekt im Sinne vorstehender Diskussion, jedoch nie in so isolierter Form, wiederholt von den beteiligten Forschern beobachtet worden ist. Es wurde gezeigt, daß sehr wohl durch Zusammenwirkung aller diskutierten Einflüsse sogar eine Art Ohmschen Gesetzes vorgetäuscht werden kann, wie dies vom Verfasser[1]) früher unter Versuchsbedingungen, die mit den jetzigen überhaupt nicht zu vergleichen sind, erhalten wurde. Dieses Ergebnis wurde schon damals hinsichtlich seiner Deutung als der weiteren Untersuchung bedürftig bezeichnet. Für die als notwendig erkannte Nachprüfung wurde an gleicher Stelle[2]) ein möglichst hohes Vakuum als erforderlich erachtet, wie es dann auch vom Verfasser zuerst

---

1) F. Rother, Leipziger Dissertation 1914; Ann. d. Phys. 44. S. 1238. 1914.

2) F. Rother, Ann. d. Phys. 44. S. 1269/70. 1914.

im Sinne der Hochvakuumtechnik verwirklicht wurde.[1]) Weiter wurde damals die Vermutung ausgesprochen[2]), daß in größeren Elektrodenabständen das beobachtete „Ohmsche Gesetz" nicht mehr gilt. Im Zusammenhang damit verdient hervorgehoben zu werden, daß auch H. Rohmann[3]) für sehr kleine Elektrodenabstände von einer „Art metallischer Leitung" spricht und zwar ebenfalls bei nicht entgasten Metallen. Es wird kaum zu entscheiden sein, ob für diese Erscheinung der Einfluß *einer* Störungsform (halbleitende Schicht, Elektrolyse) allein maßgebend ist. Hr. G. Hoffmann führt diese Erscheinung auf eine Art Brückenbildung durch eine schlecht leitende Schicht zurück.[4]) Wenngleich die Versuche von A. Szekely[5]) — wie es Hr. Hoffmann tut — m. E. für seine Erklärung nicht als Beweis herangezogen werden können, da sie unter Benutzung ganz anderer Hilfsmittel und Versuchsbedingungen angestellt sind, so muß doch im Sinne der eingangs geschilderten Störungsuntersuchungen mit der Möglichkeit von Metallstaubbildung gerechnet werden, besonders bei ungünstigen Kontakt*formen* und bei nicht entgasten bzw. geschmolzenen Metallen. Bei geeigneter Kontaktform und bei günstigen Abständen werden gröbere Teilchen aus der Achse der Entladungsbahn nachweisbar herausgeworfen. Der Hoffmannsche Einwand könnte also nur für sehr kleine Abstände und unter den beschriebenen anderen Umständen zu Recht bestehen. Aber auch dann würden für die Oberflächen dieser kleinen „Brückenteilchen" wieder die Rohmannschen Überlegungen für *sehr* kleine Abstände gelten müssen. Denn daß von Brücken im groben Sinne nicht die Rede sein kann, haben die hier mitgeteilten Störungsuntersuchungen dargetan; ein Durchbrennen — auch bei relativ starken Strömen — konnte weder physikalisch *noch* chemisch nachgewiesen werden.

Jedenfalls hat die Benutzung eines hochempfindlichen *Galvanometers* zur Enthüllung dieser Erscheinungen geführt. Würde man — wie vielfach geschehen — die Auflademethode über die Kontakttrennungsstrecke hinweg im Zusammenhang

1) F. Rother, Physik. Zeitschr. **23**. S. 423. 1922.
2) F. Rother, Leipziger Dissertation, S. 49/10.
3) H. Rohmann, Zeitschr. f. Phys. **31**. S. 311. 1925.
4) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. **4**. S. 381. 1921; **31**. S. 882. 1925.
5) A. Szekely, Zeitschr. f. Phys. **22**. S. 51. 1924.

mit einem Elektrometer mit großer Schwingungsdauer benutzen, so ist zu befürchten, daß zu kurz genommene Aufladezeiten eine weitere Entstellung der Meßergebnisse herbeiführen können, und zwar nicht nur wegen der Trägheit des Systems, sondern auch deshalb, weil die gemessene Aufladezeit durch eine *momentan* vorhandene Störung bedingt sein kann, besonders bei nicht entgasten Elektroden, wie dargetan. Das Galvanometer ließ diese momentanen Vorgänge erkennen. Erst nach Prüfung des Entladungsverlaufs mit diesem Instrument wird man um so beruhigter mit einem sehr hoch empfindlichen Elektrometer, also mit viel schwächeren Strömen arbeiten dürfen, wenn die Kontakte entsprechend vorbehandelt sind.

Die Höhe der zur Anwendung gekommenen Felder, ihre weitgehende Konstanz und die Eigenschaften der Potentialgradienten für gleiche Ströme sprechen bisher dafür, daß eine sehr reine Elektronenentladung vorliegt. Vergleichende Versuche mit verschiedenen Metallen setzen — wie auch noch gezeigt wird — eine völlig beherrschbare Form der Elektrodenoberflächen voraus. So dürfte aus den behandelten Störungserscheinungen, insbesondere aus dem Einfluß der inneren und äußeren Gasbeladung nicht entgaster Metalle zu folgern sein, daß bisher veröffentlichte Werte über Ströme, die unter gleichzeitiger Anwendung von zwei verschiedenen Metallen als Elektroden gewonnen wurden, wesentlich durch alle diese Störungen entstellt sein dürften, so daß bindende Schlüsse hinsichtlich eines Elektroneneffektes daraus wohl nicht gezogen werden können.

Bei den vorstehenden Versuchen mit unsymmetrischen Elektrodenoberflächen *sperrte* in jedem Fall die Anordnung den Strom im Bereich der benutzten Meßmittel *vollständig*, wenn die schwächer gekrümmte Elektrode zur Kathode gemacht wurde.

Für die kleinsten untersuchten Elektrodenabstände erwiesen sich die Felder als verhältnismäßig geringer als in den übrigen Entfernungen, doch liegt gerade hier im Zusammenhang mit dem im Rohr II benutzten ausgespannten Anodenblech die Möglichkeit einer Durchbiegung im Augenblick des Anlegens der Potentialdifferenz vor. Deshalb soll vorläufig von einer anderen möglichen Deutung dieser Erscheinung abgesehen werden. Für größer werdende Abstände macht sich notwendiger-

weise der Einfluß der Krümmung der Oberflächen geltend, so daß das Feld keine völlige Konstanz im Zusammenhang damit aufweisen kann.

Eine nennenswerte, die Messungen beeinflussende Ionisation Lar bei dem vorhandenen Außenvakuum nicht zu erwarten und auch nicht nachzuweisen. Bei der nicht zu vermeidenden Länge der Elektroden konnte nur eine von den Stielen ausgehende Stoßionisation in Frage kommen. Auch diese konnte aber bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen störende Beträge nicht erreichen. Gasausbrüche aus schlecht vorbehandelten Elektrodenoberflächen verrieten sich sofort durch Unstetigkeiten am Galvanometer.

Es liegt nahe und ist auch schon von H. Rohmann erwähnt worden[1]), im Zusammenhang mit den Strommessungen eine e/m-Bestimmung auszuführen. Aus vakuumtechnischen Gründen war eine genaue Messung mit der benutzten Versuchsanordnung nicht möglich, doch wurde der Einfluß eines sehr kräftigen Magneten auf die Entladungserscheinung untersucht. Bei den größten benutzten Elektrodenabständen (aus praktischen Gründen) wurde eine deutliche Abschwächung des Stromes beobachtet.

Eine Bestrahlung der Entladungsbahn mit einem starken Radiumpräparat blieb ohne Einfluß.

Im Sinne der Problemstellung war durch richtige Dimensionierung der Versuchsbedingungen ermöglicht worden, über ein relativ großes Gebiet von Störungen freie Messungen auszuführen. Es tritt nun die Frage nach dem Umfang dieses Gebietes auf und danach, was für Erscheinungen zu erwarten sind, wenn man durch Anlegung noch höherer Felder die Ströme nach höheren Größenordnungen zu weiter verfolgt. Es ist von grundlegender Bedeutung, auch hierfür den Einfluß von Gas im Metall im Auge zu behalten. Daß hier besondere Erscheinungen zu erwarten sind, ergibt sich schon aus der logarithmischen Auftragung der sehr steil ansteigenden Höchststromwerte in den Tafeln V und VI. Diese Werte, die nur unter besten Entgasungsverbindungen zu erfassen sind, zeigen für eben diesen Fall eine plötzliche Richtungsänderung in ihrem Verlauf, die am besten in den logarithmischen Kurven 5 und 6 der Tafel II wiedergegeben sind. Dieser Richtungsänderung

1) H. Rohmann, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 311. 1925.

kommt eine besondere Bedeutung zu, sie ist der Ausdruck für den Übergang der bisher durchforschten Entladungsvorgänge in den von Lilienfeld[1]) beschriebenen „Äonaeffekt" in seiner von Lilienfeld noch nicht erreichten reinsten Form.

§ 11. Der „Äonaeffekt"

Bringt man in einem möglichst hohen Vakuum zwei unsymmetrische Elektroden, von denen die Kathode zweckmäßig als scharfe Spitze ausgebildet ist, auf einen gegenseitigen Abstand von wenigen Millimetern, so geht nach Lilienfeld bei Anlegung einer genügenden Potentialdifferenz (10^5 bis 10^6 Volt/cm) eine Elektronenentladung auf die Anode über, welche dann eine Röntgenstrahlung aussendet. Diese Erscheinung wurde von Lilienfeld als „autoelektronische Entladung" oder auch als „Äonaeffekt" bezeichnet. Über diesen Effekt sind Messungen bisher nicht veröffentlicht, mit Ausnahme zweier Kurven, die mit Hilfe einer mit Leichtmetallen präparierten Kathodenspitze erhalten wurden.[2]) Auch von R. A. Millikan und C. F. Eyring[3]) sind ähnliche Untersuchungen beschrieben worden, doch unter wenig definierten Versuchsbedingungen.

Schon früher war vom Verfasser ein Zusammenhang zwischen den bisher dargestellten Erscheinungen und dem „Äonaeffekt" vermutet worden[4]), doch wurden bisher zur Klärung dieser Frage keine Versuche unternommen.

Auch Lilienfeld spricht in seiner ersten Veröffentlichung (a. a. O.) von „nicht glatt vergleichbaren Versuchsbedingungen". Er führte seinen ersten Versuch mit symmetrischen Elektroden (Schneiden) aus und erwähnt, daß mit zunehmender Entlüftung die zunächst zwischen den Elektrodenstielen übergehende, auf Stoßionisation beruhende Entladung (wie beim Hittorfschen Umwegrohr) mehr und mehr zurückginge und ein Zustand sich einstellte, bei dem ein erheblicher Teil des Stromes den kürzesten Weg zwischen den Elektroden wähle. Es verschwindet weiter das Gasleuchten und auf der Anode zeigt sich das sichtbare, blaugraue Brennfleclicht. Eine Untersuchung der Cha-

1) J. E. Lilienfeld, Ber. d. sächs. Akad. d. Wissensch. 72. S. 31. 1920; Physik. Zeitschr. 23. S. 506. 1922.
2) J. E. Lilienfeld, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 46. 1923.
3) R. A. Millikan u. C. F. Eyring, Phys. Rev. 22. S. 525. 1923.
4) F. Rother, Physik. Zeitschr. 23. S. 423. 1922.

rakteristik dieser Entladungsform ist von K. Cunradi (Leipziger Dissertation) durchgeführt im Zusammenhang mit der Feststellung, daß die Kathode eine geringe Erwärmung erfährt, wie dies von W. Wien in einer Diskussionsbemerkung[1]) als zu erwarten ausgeführt wurde. Bei dieser Untersuchung wurden, wie auch gelegentlich von Lilienfeld Fälle beobachtet, in denen bei den genannten Feldern keine Entladung mehr durch das Rohr zu bekommen war. Da es sich bei den für technische Röntgenstrahlenerzeugung unternommenen Versuchen immer um Ströme von 10^{-6} bis 10^{-3} Amp. handelte, so war der Begriff der Stromlosigkeit durch die relativ unempfindlichen, benutzten Meßinstrumente gegeben. Dieser Zustand der Elektroden wurde von Lilienfeld als „vergiftet" bezeichnet. Dieser beschriebene technische Effekt ist sehr wenig stabil, doch nimmt nach Lilienfeld die Stabilität mit zunehmender Entlüftung zu.

Auf Grund des vermuteten Zusammenhanges der vom Verfasser beschriebenen Erscheinungen mit dem Äonaeffekt war es notwendig, den letzteren unter Bedingungen zu verwirklichen, wie sie im Laufe dieser Untersuchung benutzt wurden.

Es zeigte sich, daß bereits bei einem mäßigen Vakuum die Äonaentladung gleichzeitig mit leuchtenden Gasentladungen zu erhalten war, dabei kamen, obwohl gleichgerichteter Strom benutzt wurde, zunächst beide Elektroden ins Glühen. Mit zunehmendem Vakuum erkaltete die Kathode und der Glühgrad der Anode stieg. Bei 4 mm Elektrodenabstand (Spitze bis Platte) ging dabei ein Strom von 3,4 Milliamp. bei 35000 Volt Klemmspannung durch das Rohr. Vermindert man die Stromstärke so, daß die Anode dunkel wird, so sieht man mehrere Pünktchen auf derselben, die im blaugrauen Brennfleck licht leuchten. Es läßt sich also zeigen, daß hier eine Überlagerung eines Gaseffektes und eines autoelektronischen Effektes vorhanden sein kann, denn die typischen Brennfleckpunkte sind auch zu sehen, wenn in Gegenwart von Gas die Stromstärke so herabgemindert wird, daß eine Erhitzung der Elektroden nicht eintritt.

Setzt man die Entlüftung fort, so gelangt man zu den von Lilienfeld in technischen Röhren verwirklichten Verhältnissen. Es gelingt nicht, reproduzierbare Charakteristiken zu

1) J. E. Lilienfeld, vgl. Note 1, S. 354.

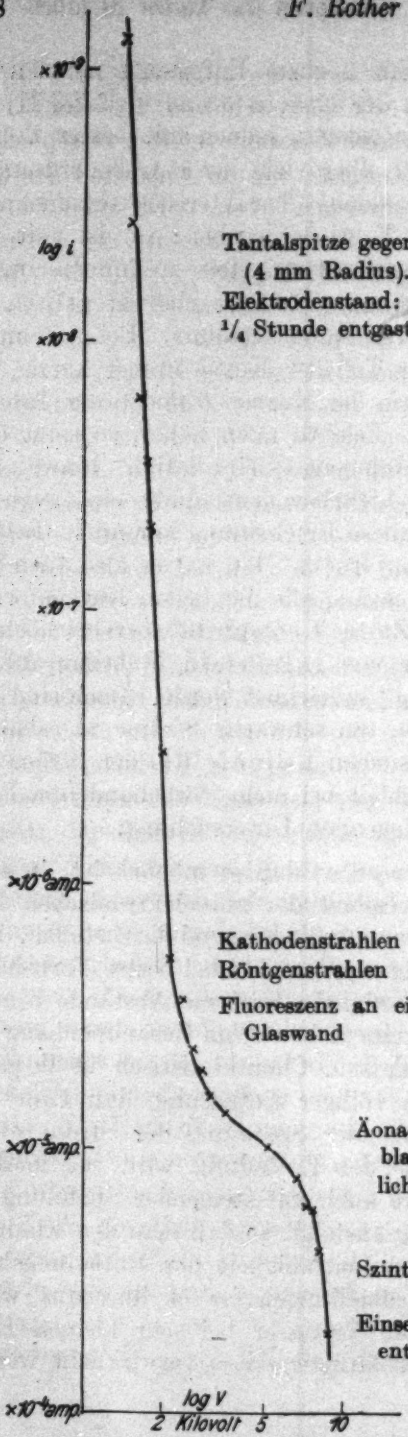
erhalten. Diese sind von K. Cunradi unter verschiedenen Umständen näher studiert worden.

Es wurde bereits früher erwähnt, daß bei den im Laufe vorliegender Untersuchung aufgenommenen Charakteristiken (Tafel III, V, VI) die höchsten Stromwerte mit dem hochempfindlichen Galvanometer nicht mehr genau zu erfassen waren. Doch deutete die bei der logarithmischen Form deutlich erkennbare Richtungsänderung bereits auf eine besondere Erscheinung hin. Zur Untersuchung des weiteren Verlaufs der Kurven wurde deshalb die Meßanordnung so geändert, daß noch ein zweites Meßinstrument geringerer Empfindlichkeit (Mikroamperemeter, 1 Skt. $= 1{,}65 \cdot 10^{-6}$ Amp.) in den Meßstromkreis gelegt wurde, so daß beide Instrumente abwechselnd und unmittelbar ineinander übergreifend benutzt werden konnten. Dadurch konnten unmittelbar im Anschluß an die bisherigen Meßreihen die Ströme nach höheren Werten zu weiter verfolgt werden und zwar wie bisher unter dem Gesichtspunkt verschiedenster Entgasungszustände. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Cunradi waren dabei völlig definierte Verhältnisse hinsichtlich Elektrodenabständen und -oberflächen gegeben.

Es zeigte sich nun, daß es in der Tat möglich war, die Messungen unter den bisherigen Versuchsverhältnissen bis zum Eintreten der bereits charakterisierten Äonaerscheinung auszudehnen. Benutzte man Elektroden, die im Sinne der früheren Ausführungen vorbehandelt waren (wiederholtes Schmelzen im Hochvakuum, höchste Politur), so war es möglich, die Äonaentladungserscheinung bedeutend stabiler, als bisher bekannt, zu erhalten. Doch gab es immer ein kritisches Feld, bei dem Störungen durch Metallabschleuderungen eintraten, so daß zuletzt die Güte der Messungen durch die mechanischen Eigenschaften der Metalle bedingt war. Charakteristisch für das Eintreten neuer Erscheinungen war dabei der Knick in den Kurven 5 und 6 der Tafel II. Auch bei dieser Fortsetzung zu höheren Stromwerten zeigte sich der Gaseinfluß als bedingend für die Form der Charakteristik. Auch bei bester Entgasung und höchstem Außenvakuum trat der sichtbare Äonaeffekt auf, doch war dabei die *Größenordnung* der Ströme eine ganz *andere* als bei den von Lilienfeld und seinen Mitarbeitern (W. Hofmann, K. Cunradi) ausgeführten Versuchen in tech-

nischer Ausgestaltung. Für höchste Entgasung nehmen die Charakteristiken die Form der Kurven 5 und 6 (Tafel II) an. Aber auch bei mäßiger Entgasung, jedoch mit bester Politur der Elektroden, gelingt es, über viele Stromgrößenordnungen eine das ganze Gebiet umfassende Charakteristik aufzunehmen. Eine solche ist in Tafel X wiedergegeben; sie ist mit den beiden erwähnten Strommeßinstrumenten zusammenhängend aufgenommen. Der gekrümmte Teil ist charakteristisch für das Einsetzen der sichtbaren Aonaentladung. Bei zunehmender Entgasung wird dieser Teil der Kurve immer kürzer und geht schließlich in die Form der Kurven 5 und 6 der Tafel II über. Geht man mit den Feldern noch höher, so setzt über die von K. Cunradi beschriebene „Szintillation" hinweg eine glänzende Funken- bzw. Lichtbogenentladung ein, auch im höchsten Vakuum. Auch diese Erscheinung kommt in Tafel X im Zusammenhang zum Ausdruck. Man hat es also auch hier in der Hand, je nach Entgasung alle möglichen Kurvenformen zu erhalten. Der reinste Zustand entspricht aber bei höchster Entgasung eben dem, der von Lilienfeld in bezug auf die Elektroden als „Vergiftung" bezeichnet wurde. Doch sind hier enorme Felder erforderlich, um schwache Ströme zu erhalten, im Gegensatz zu den Versuchen Lilienfelds, der Ströme bis zu einigen Milliamperes erhielt bei nicht vorbehandelten Elektroden im Sinne der vorliegenden Untersuchung.

Es ist also gezeigt worden, daß es möglich ist, in einer Charakteristik das ganze Gebiet der autoelektronischen Entladung an kalten Metallen zusammenhängend darzustellen. Dies war nur dadurch ermöglicht worden, daß bei bester Vorbehandlung der Elektroden diesbezügliche kritische Abstände benutzt wurden, die ein störungsfreies Arbeiten im Zusammenhang mit den Metalleigenschaften zulassen. Charakteristisch für die ganze Erscheinung ist bei nicht völliger Entgasung, daß Fälle eintreten, bei denen bei sinkender Spannung der Strom weiter ansteigt. Im Aonagebiet der Entladung wird bei mäßiger Entgasung beobachtet, daß auch mit steigender Spannung der Strom zunächst nur mäßig ansteigt, so daß man den Eindruck einer plötzlich gesteigerten Leitfähigkeit der Entladungsbahn erhält. Nach diesen Feststellungen ist es durchaus wahrscheinlich, daß früher vom Verfasser bei sehr kleinen Elektrodenabständen diese Verhältnisse schon verwirklicht worden


log i
×10⁻⁹
×10⁻⁸
×10⁻⁷
×10⁻⁶amp.
×10⁻⁵amp.
×10⁻⁴amp.
log V
2 Kilovolt
5
10
Tantalspitze gegen sphärische Tantalfläche
(4 mm Radius).
Elektrodenstand: 0,05 mm.
1/4 Stunde entgast.
Kathodenstrahlen
Röntgenstrahlen
Fluoreszenz an einzelnen Pünktchen der
Glaswand
Äonaeffekt. Sichtbarkeit des
blaugrauen Brennfleck-
lichtes auf der Anode
Szintillation
Einsetzen einer Funken-
entladung
Millikan ?

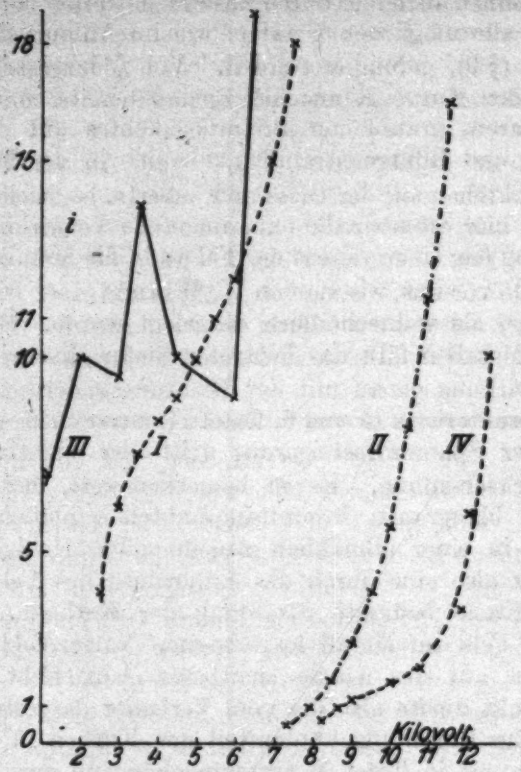
Tafel X

sind, ohne daß es möglich gewesen wäre, eben wegen der kleinen Abstände Einblicke in die Vorgänge zu erhalten. Bei unentgasten Metallen können auch hier durch Zusammentreffen verschiedener Störungen alle möglichen Gesetze, wie im Anlaufteil der Charakteristik (§ 9), gefunden werden. Von Wichtigkeit ist, wie auch aus der Kurve X ersichtlich, daß bereits *vor* Auftreten des sichtbaren, graublauen Brennflecklichtes auf der Anode Kathoden- und Röntgenstrahlung, die sich in der Fluoreszenz einiger Pünktchen auf der Glaswand äußerte, beobachtet wurde. Wir haben hier offenbar die experimentelle Verwirklichung der Erscheinung des Übergreifens des Feldes in die Metalloberfläche der Kathode vor uns, wie sie von W. Wien in einer Diskussionsbemerkung[1]) als wahrscheinlich dargelegt wurde. Bei höchstentgasten Metallen fällt das Eintreten dieser Erscheinungen in ihrer Auswirkung genau mit der Richtungsänderung der Entladungscharakteristik (5 und 6, Tafel II) zusammen; erst später bei weiterer Spannungssteigerung tritt der sichtbare Äonaeffekt in Erscheinung. Es ist bemerkenswert, daß das Auftreten der blaugrauen Brennfleckpünktchen plötzlich erfolgt und nicht in einer allmählich zunehmenden Helligkeit. Das Primäre ist also eine durch das Eindringen des Feldes in die Metalloberfläche bedingte Strahlung der Kathode. Erst die durch das Feld im Metall losgerissenen Valenzelektronen bedingen den auf der Anode sichtbaren Äonaeffekt. Bis zu diesem Punkt dürfte also die vom Verfasser dargestellte autoelektronische Entladung (Anlaufteil der Kurven in Tafel III, V, VI), wie sie in Tafel X zusammenhängend zum Ausdruck kommt, durch die von P. Debye[2]) behandelte Elektronenschicht an der Oberfläche der Metalle bedingt sein.

Tafel XI (I) zeigt das Gebiet des Überganges von dem vom Verfasser untersuchten Effekt zur Äonaerscheinung in gewöhnlicher Koordinatendarstellung, entnommen aus Tafel X. Kurve I gibt also die Fortsetzung der in Tafel III, V, VI dargestellten Kurven nach höheren Stromwerten zu, für ein mäßig entgastes Metall. Ist das Äonaübergangsgebiet überwunden, so erfolgt der weitere Kurvenanstieg in ähnlicher Weise, wie dies in der daneben gestellten Kurve II, Tafel XI, zum Ausdruck kommt. Diese ist der Arbeit von K. Cunradi (a. a. O.)

1) J. E. Lilienfeld, vgl. Note 1, S. 354.
2) P. Debye, Ann. d. Phys. **33.** S. 441. 1910.

entnommen und zeigt ebenfalls eine autoelektronische Charakteristik, die aber den Übergang zu dem vom Verfasser



Tafel XI

Abszisse	Ordinate	Elektrodenabstand
Kurve I: Kilovolt	Ströme $\times 10^{-6}$ Amp.	0,05 mm
Kurve II:	$\times 10^{-7}$ Amp.	1,34 mm
Kurve III:	$\times 10^{-5}$ Amp.	0,5 mm
Kurve IV:	$\times 10^{-7}$ Amp.	0,015 mm

Kathode: Spitze; Anode: (r = 4 mm) außer bei II.

Bei Kurve II ist die Krümmung der Kathodenspitze nicht bekannt (K. Cunradi), bei den übrigen Kurven war dieselbe ungefähr gleich und betrug 0,08 mm (Radius).

untersuchten Anlaufeffekt nicht enthält, sondern vielmehr das Gebiet der sichtbaren (technischen) Äonastrahlung. Infolge der anderen Spitzenform der Kathode und der höheren Ent-

gasung (jedoch noch nicht bis zur „Vergiftung"!) ist die Größenordnung der Ströme eine andere. Doch schließt sich die Kurve ungefähr dem oberen Teil der Kurve I (Tafel XI) an. Ihr starker Stromanstieg *stimmt* unter Berücksichtigung des höheren Entgasungsgrades völlig mit der in Tafel X dargestellten Fortsetzung nach Überwindung des Übergangsbereiches *überein*. Kurve III (Tafel XI) stellt das Übergangsgebiet von dem vom Verfasser untersuchten Effekt zum Äonaeffekt in analoger Weise für *nicht* entgaste und *nicht* polierte Metalle dar. Die sich überlagernden Störungen machen jede genaue Messung illusorisch. Kurve IV zeigt endlich das Übergangsgebiet zum Äonaeffekt für bestvorbehandelte Elektroden.

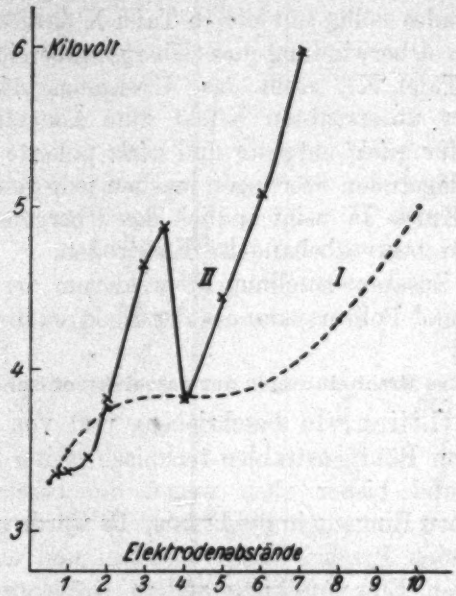
Aus der Zusammenstellung ist wiederum der Einfluß des Entgasungs- und Politurzustandes der Elektroden zu erkennen.

§ 12. Besondere Erscheinungen der autoelektronischen Entladung

Der von Lilienfeld beschriebene und von ihm für die Erzeugung von Röntgenstrahlen technisch weiter ausgestaltete Äonaeffekt fand bisher eben wegen der beschriebenen Instabilität keinen Eingang in die Praxis. Es wurde gezeigt, worin diese hindernden Erscheinungen bestehen und daß sich nach ihrer teilweisen Einschränkung andere Größenordnungen der übergehenden Ströme ergeben. Es ist physikalisch von Bedeutung, noch weiter auf die großen Einflüsse des Vorhandenseins von Gas in dem Entladungsrohr oder in den Elektroden experimentell einzugehen. Insbesondere erfahren dadurch frühere Messungen von kritischen Funkenpotentialen, wie sie besonders bei kleinen Elektrodenabständen von G. Hoffmann und amerikanischen Bearbeitern[1]) ausgeführt wurden, eine besondere Beleuchtung. In Tafel VII sind auch die kritischen Potentialgradienten, entnommen den Charakteristiken in Tafel V und VI, für besten Entgasungszustand der Elektroden dargestellt. Es interessiert, das Aussehen dieser kritischen Entladungspotentiale unter gleichen Versuchsbedingungen für nicht entgaste Metalle festzustellen. Tafel XII zeigt eine solche Untersuchung (Kurve I). Die Spitze (Kathode) war dabei hoch

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **11**. S. 961. 1910; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. S. 880. 1910; X. Hobbs, Phil. Mag. [6] **10**. S. 617. 1905; X. Kinsley, Phil. Mag. [6] **9**. S. 692. 1905; X. Earhart [6] **1**. S. 147. 1901; [6] **16**. S. 48. 1908.

poliert. Zum Vergleich sei eine von K. Cunradi (a. a. O.) aufgenommene Kurve (II) danebengestellt, welche die Anspruchsspannung einer Äonaröhre wiedergibt. Die Spitze war



Tafel XII

Kurve I: Versuchsrohr II (Tantalspitze—gespanntes Tantalblech) poliert aber nicht entgast; Röhrenvakuum: $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ mm Hg.

Abszisse: Elektrodenabstand × 0,1 mm.

Ordinate: Kilovolt.

Meßkriterium: jeweils geringster wahrnehmbarer Strom = $7{,}8 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Krümmung der Spitze: $r = 0{,}06$ mm.

Kurve II (entnommen von Cunradi): Wolframspitze gegen Platte. Spitze nicht poliert; Krümmung unbekannt; entgast. Außenvakuum unbekannt.

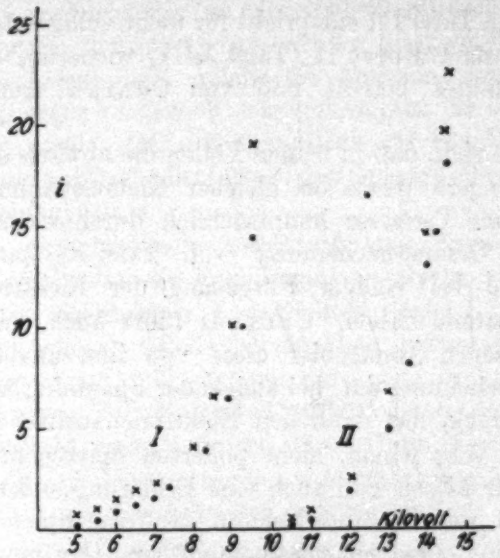
Abszisse: Elektrodenabstand × 1 mm.

Ordinate: Kilovolt.

Meßkriterium: Einsetzen des Äonaeffektes. Strom nicht angegeben, jedoch um mehrere Größenordnungen höher als bei Kurve I.

Die Spitze war in beiden Fällen Kathode. Kurve II stellt also das in Tafel X gekennzeichnete Gebiet des Äonaeffektes dar, während Kurve I mit dem Anlaufgebiet derselben Kurve (Tafel X) verglichen werden kann.

dabei wohl entgast, aber *nicht* poliert. Die Unregelmäßigkeit der Charakteristik erklärt Cunradi dahin, daß mit steigender Spannung submikroskopische Nebenspitzen in Aktion treten.



Tafel XIII

Kurve I: zwei Tantalelektroden, symmetrisch ($r = 20$ mm) nicht im Hochvakuum geschmolzen, nicht allerhöchste Entgasung (sonst wie Tafel III).
Elektrodenabstand $^{11}/_{100}$ mm.
Abszisse: Kilovolt.
Ordinate: Ströme $(i) \cdot 10^{-10}$ Amp.
× = steigende Spannung; • = sinkende Spannung.

Kurve II (K. Cunradi): Wolframspitze—Platte.
Spitzenkrümmung nicht bekannt.
Elektrodenabstand nicht genau bekannt.
Abszisse: Kilovolt.
Ordinate: Ströme $(i) \cdot 10^{-6}$ Amp.
× = steigende Spannung; • = sinkende Spannung.

Im Anlaufgebiet wurde vom Verfasser und im Äonagebiet von K. Cunradi unabhängig eine weitere Erscheinung beobachtet (Tafel X), die ihre Erklärung durch den Entgasungszustand der Elektroden findet. Nimmt man für beide Gebiete eine Stromspannungscharakteristik auf, so erhält man im allgemeinen eine andere Kurve, wenn man mit der Spannung

hochgeht, als wenn man unmittelbar daran anschließend die Stromwerte mit abnehmender Spannung noch einmal zurückmißt. Die Erscheinung ist in Tafel XIII dargestellt und zwar gibt Kurve I eine derartige Meßreihe wieder, welche der Kurve IV (von links) in Tafel III entspricht für nicht völlig entgaste Elektroden, während Kurve II (Tafel XIII) wiederum das Gebiet des Äonaeffektes betrifft und von Cunradi aufgenommen wurde.

Es zeigt sich, daß in beiden Fällen die abwärts gemessenen Ströme geringere Werte bei gleicher Klemmspannung zeigen. Für das vom Verfasser hauptsächlich durchforschte Anlaufgebiet der Gesamterscheinung (vgl. Tafel X) kann gezeigt werden, daß bei völliger Entgasung der Elektroden beide Kurven zusammenfallen. Cunradi führt auch bei dem von ihm gemessenen Äonagebiet diese von ihm unabhängig gefundene Erscheinung auf, bei steigender Spannung frei werdendes Gas zurück, das dann den Elektronenaustritt störe. Da er aber mit sehr feinen, nicht polierten Spitzen arbeitete, so ließe sich für diesen Fall auch eine Erklärung außerdem darin finden, daß mit höheren Feldern die feine Spitze verändert wird und dann entsprechend einem größeren Krümmungsradius bei gleicher Spannung geringere Ströme übergehen. Es ist anzunehmen, daß je nach Versuchsbedingungen beide Ursachen von Einfluß sein können und die in Tafel XIII wiedergegebene Erscheinung bedingen. Sicher ist aber, daß im Gesamtgebiet der autoelektronischen Entladung (Tafel X) in der Röhre vorhandenes Gas die Stromwerte vermindert bei gleicher Klemmspannung, sofern es sich um höchstentgaste Elektroden handelt, die nicht so lange im Gas gelassen werden, daß dasselbe wieder vom Metall aufgenommen wird. Selbstverständlich darf der Gasdruck dabei nicht so hoch sein, daß eine Entladung durch Stoßionisation an sich schon höhere Stromwerte herbeiführen könnte. Analoge Verhältnisse sind von O. Rietschel beim Photoeffekt im extremen Vakuum beobachtet worden.[1])

§ 13. Die Szintillation

Das Gebiet der autoelektronischen Entladung wäre nicht erschöpfend behandelt, wenn nicht einer Erscheinung Erwähnung

1) O. Rietschel, Ann. d. Phys. 80. S. 71. 1926.

getan würde, die von Lilienfeld als Szintillation bezeichnet wurde. Nach den Untersuchungen von Cunradi (a. a. O.) ist sie dadurch charakterisiert, daß bei kleinen Elektrodenabständen auf der Anode an Stelle des Brennfleckes ein grell leuchtender Punkt unter gleichzeitigem Spannungsabfall und Stromanstieg sichtbar wird. Cunradi hat darüber merkwürdige Charakteristiken aufgenommen, welche die Änderung von Strom und Spannung sogar wiederholt sehr gut zeigen. Er erklärt die Erscheinung damit, daß der Brennfleck auf Staub- oder Oxydteilchen der Antikathode trifft, so daß dadurch eine Verdampfung hervorgerufen würde.

Eine experimentelle Durchforschung dieses Entladungsgebietes ergab, daß die Erscheinung — ebenso wie bereits das Gebiet des eigentlichen Äonaeffektes (Tafel X) — messend schwer zu erfassen ist, da bei den hier auftretenden Energien bereits eine so starke Erwärmung der Anode (und nach Cunradi eine geringere der Kathode) auftritt, daß die Elektrodenabstände nicht mehr definiert sind. Diese Messungen können mit Erfolg nur intermittierend ausgeführt werden, wenn man nicht sehr lange Einstellzeiten zugeben will.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche im Rahmen der vorliegenden Arbeit und im Anschluß an die anderen Messungen ergab sich folgendes.

Da die für die exakten Messungen benutzten Abstände zu klein waren, um zwischen den Elektroden die Erscheinung gut herbeiführen und beobachten zu können, wurde die zur Entgasung der Elektroden im Rohr I benutzte Äonaanordnung herangezogen. Sie ist in Fig. 13 dargestellt. Eine aus Tantalblech geschnittene Fahne mit zwei scharfen Spitzen steht den beiden (schwarz gezeichneten) Elektroden gegenüber. An der Fahne liegt der negative Pol einer Hochspannungsquelle, der positive an den beiden parallel verbundenen Elektroden. Diese werden im allgemeinen einen etwas verschiedenen Abstand von der jeweils gegenüberstehenden Spitze haben. Es zeigt sich, daß infolgedessen die Entladung nur zwischen einer Spitze und Elektrode einsetzt, eben da, wo sich die kürzeste Entladungsbahn befindet. Durch Einschalten eines entsprechenden Widerstandes in diesen Stromkreis läßt sich sofort erreichen, daß auch zwischen der anderen Spitze und Elektrode die Entladung einsetzt, so daß beide Spitzen gleichzeitig arbeiten. *Ohne* Wider-

stand vollzieht sich aber der Vorgang folgendermaßen: Ist die eine Elektrode (Anode) genügend entgast, so setzt hier die Entladung aus und die andere Spitze spricht gegen die noch nicht entgaste Elektrode an. Ist der gleiche Entgasungszustand erreicht, so springt die Entladung wieder auf die erste Elektrode (kürzerer Abstand) über usw. Es zeigt sich hier, wie wichtig es für die beschriebenen Versuche ist, auch die Anode weitgehend zu entgasen. Die Fahne mit den beiden Spitzen war hier nicht entgast. Ist ein gewisser Entgasungsgrad erreicht, so kann die Erscheinung der Szintillation beobachtet werden. Zwischen Spitze und Zylindermantel tritt plötzlich ein ruhig stehender, äußerst heller, kleiner Stern auf. Es zeigt sich, daß bei hochentgasten Elektroden dabei der Spannungsabfall nicht

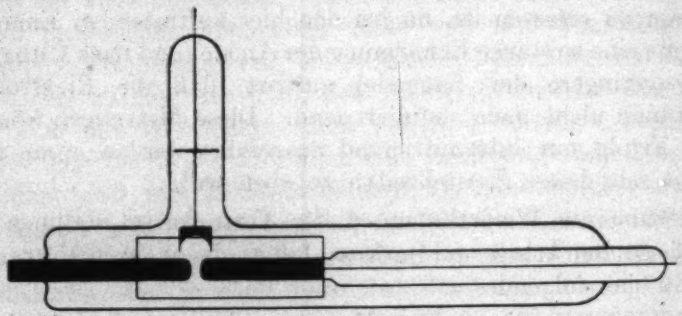


Fig. 13

so groß ist, als bei schlecht entgasten. Bei nicht entgasten Elektroden, also am Anfang des Stromüberganges, ist die Erscheinung nie beobachtet worden. Eine spektrale Untersuchung dieses Lichtes ergab, daß dasselbe ein kontinuierliches Spektrum aussendet, das ähnlich wie das graublaue Brennflecklicht[1]) eine starke Zunahme nach den kurzen Wellen zu zeigt. Doch wurde die Erscheinung bisher nur in einem lichtstarken Handspektroskop beobachtet. Ein Linienspektrum konnte dabei nie wahrgenommen werden. Bei völlig entgasten und wiederholt im Vakuum geschmolzenen Elektroden, deren Oberfläche hoch poliert war, konnte die Szintillation auch beobachtet werden, sogar bei einer solchen Belastung, daß das Antikathodenmetall bereits angestochen wurde. Dann zeigt sich im ersten Augen-

1) J. E. Lilienfeld u. F. Rother, Physik. Zeitschr. 21. S. 249. 1920.

blick ein Linienspektrum, welches das von der Szintillationserscheinung ausgehende, kontinuierliche überlagert. Doch tritt für diesen Fall fast unmittelbar ein Lichtbogen auf (Tafel X), der bei sehr kleinen Elektrodenabständen ein Zusammenschweißen der Kontakte zur Folge hat. Bei geringer Strombelastung, also im Anlaufgebiet des autoelektronischen Effektes kann die Szintillation nicht beobachtet werden. Sie ist oft begleitet von übergehenden dünnen, glimmlichtartigen Funken, die wohl als abgeschleuderte, verglimmende Metallteilchen aufgefaßt werden können. Diese Fünkchen können aber auch beim normalen Äonaeffekt beobachtet werden. Ihr Spektrum entzog sich bisher der Feststellung. Hochvakuumfunken, wie sie von Millikan mit Hilfe von Kondensatorentladungen für Funkenspektren erzeugt wurden, konnten im ganzen Verlauf der Untersuchungen nicht beobachtet werden.[1]) Auf deren Zusammenhang mit den Stromübergangsuntersuchungen bei kleinsten Elektrodenabständen wurde zuerst von H. Kaufmann[2]) hingewiesen. Es ist möglich, daß, worauf schon früher hingewiesen wurde[3]), im Szintillationslicht durch die Feldwirkung eine Linienverbreiterung hervorgerufen wird, so daß bei schwacher Auflösung ein kontinuierliches Spektrum vorgetäuscht wird. Doch ist die Intensitätszunahme nach kurzen Wellen zu, wie dies auch beim graublauen Brennflecklicht der Fall ist, ebenso, wie die Natur dieser beiden Erscheinungen noch ungeklärt. Die Millikansche Spektralanordnung im Hochvakuum[1]), die, soweit ersichtlich, nicht mit entgasten Elektroden arbeitet und nicht entgasbare Vorrichtungen im Vakuumraum besitzt, kann jedenfalls hinsichtlich Hochvakuum nicht mit der im Laufe dieser Untersuchung benutzten verglichen werden. Es ist anzunehmen, daß der Gasgehalt der Elektroden bei der Erzeugung diesbezüglicher Linienspektren im Hochvakuum eine Rolle spielt bzw. dazu notwendig ist. Die Anwendung noch größerer Energien wird die Frage für völlig entgaste Elektroden klären.

§ 14. Die Aussichten einer e/m-Bestimmung

Im Anlaufteil und im Äonagebiet — hier bei möglichst schwacher Strombelastung — der autoelektronischen Entladung

1) R. Millikan, Phys. Rev. **12**. S. 167. 1918.
2) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. **4**. S. 363. 1921. Anmerkung.
3) F. Rother, Zeitschr. f. Phys. **23**. S. 423. 1922.

wurde der Einfluß magnetischer Felder auf die Entladungserscheinungen studiert. Es wurde beobachtet, daß unter der Einwirkung eines starken Magneten die Ströme unter sonst gleichen Umständen schwächer wurden. Messungen konnten aus vakuumtechnischen Gründen mit der benutzten Versuchsanordnung noch nicht ausgeführt werden. Es zeigte sich, daß es für bestvorbehandelte Elektroden geeigneter Form möglich ist, auf der Anode nur *eine* punktförmige Stelle des blaugrauen Brennflecklichtes zu erhalten. Es scheint möglich zu sein, die Größe der Ablenkung dieser Leuchterscheinung unter dem Einfluß eines Magneten zu messen. Damit wäre ein Analogon zur sichtbaren Ablenkung eines Kathodenstrahles auf fluoreszierender Bahn geschaffen. Bei Benutzung größerer Energien muß die Anode mit flüssiger Luft gekühlt werden, um definierte Abstände zu erhalten, wie es aus anderen Gründen schon von Lilienfeld geschehen ist.

§ 15. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Unter Benutzung eines hochempfindlichen Galvanometers als Strommeßinstrument, das sich für die gesamte Untersuchung als zweckmäßig erwies, wurden die den Elektrizitätsübergang bei kleinen Elektrodenabständen störenden Erscheinungen (Metallstaub, abgeschleuderte Metallpartikel) systematisch untersucht.

2. Durch Verlegung der Versuche in extremes Vakuum und durch weitgehende Homogenisierung der Elektrodenoberflächen durch wiederholtes Schmelzen im Hochvakuum und höchste Politur konnten von den Entladungsvorgängen über große Gebiete Charakteristiken aufgenommen werden, die weitgehend von den genannten Störungen frei waren.

3. Es konnte gezeigt werden, daß für die experimentelle Erfassung der Stromübergänge extremes Vakuum und weitgehende Entgasung der Elektroden Vorbedingung ist.

4. Unter diesen Umständen kamen für die benutzten Elektroden aus Tantal Felder bis zu $8{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm zur Anwendung. Diese Werte nähern sich stark der von der Theorie (Schottky, a. a. O.) geforderten Größenordnung von 10^7 Volt/cm, für den Elektronenaustritt aus kalten Metallen.

5. Wird die unter 3. genannte Forderung nicht eingehalten, so können die verschiedensten, der wirklichen Erscheinung nicht

gerecht werdenden Charakteristiken (Ohmsches Gesetz V^n-Gesetz) beobachtet werden, im Zusammenhang mit den unter 1. genannten Störungen.

6. Die von Lilienfeld (a. a. O.) beschriebene und mit „Äonaeffekt" bezeichnete autoelektronische Entladung wurde in den Bereich der Untersuchungen mit einbezogen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Erscheinung eine lückenlose Fortsetzung der schon früher vom Verfasser und anderen Forschern (jedoch unter ungünstigeren experimentellen Bedingungen) beobachteten Stromübergänge bei kleinen Elektrodenabständen darstellt. Darüber hinaus wurden die Untersuchungen bis zur Lichtbogenbildung im extremen Vakuum fortgeführt. Alle diese Erscheinungen konnten in einer zusammenhängenden Charakteristik vereinigt werden.

7. Auch für den Äonaeffekt, über den, außer von Cunradi, noch keine Messungen vorliegen, konnten durch Homogenisierung der Elektroden (Schmelzen im Hochvakuum, Politur) stabilere Versuchsbedingungen geschaffen werden. Für diesen Fall geht der Effekt in der von Lilienfeld beschriebenen und von K. Cunradi durchgemessenen Form für die Ströme in eine ganz andere Größenordnung über. Dieser Zustand ist von Lilienfeld und seinen Mitarbeitern gelegentlich erreicht worden. Da aber dann keine Ströme von einer für die Röntgentechnik brauchbaren Größenordnung mehr zu erhalten sind mit üblichen Mitteln, so wurde dieser Elektrodenzustand von Lilienfeld als „vergiftet" bezeichnet.

8. Auch im „Äona"-Gebiet (Tafel X) wurde durch Versuche die Einwirkung von Gas auf die Elektroden und somit auf den Effekt selbst sinnfällig dargestellt. Nach restloser Beseitigung von Gas wird der von Lilienfeld beschriebene Effekt bedeutend stabiler und schließt sich dann auch in der Stromgrößenordnung völlig den Untersuchungen über Stromübergänge bei kleinen Elektrodenabständen an.

9. Von besonderer Wichtigkeit zeigte sich für Elektronenentladung bei kalten Metallen eine völlige Entgasung auch der Anode. Dies wurde sinnfällig durch Versuche (Fig. 18) gezeigt.

10. Es wird gezeigt, daß allgemein bei völliger Entgasung die Elektronenemission nicht verschwindet, sondern vielmehr nun in reinster Form, jedoch unter sonst gleichen Bedingungen

in ganz anderer (kleinerer) Stromgrößenordnung auftritt, auch bei glühenden Metallen (Fig. 13). Dies deckt sich mit den Versuchen von Cunradi, wonach bei glühender Kathodenspitze der Effekt im Sinne der normalen (von Lilienfeld beschriebenen) Äonaentladung nach der Richtung der vom Verfasser erreichten Entladungsform zu schwächer wird.

11. Für bestens homogenisierte Elektroden, die weitgehend entgast sind und sich im extremen Außenvakuum befinden, ist die kritische Feldstärke mit großer Annäherung konstant. Für kleinste Abstände ist das Feld jedoch verhältnismäßig geringer.

Für nicht entgaste Elektroden trifft dies nicht zu, abgesehen von der dadurch erschwerten genauen Meßbarkeit der Erscheinungen, besonders bei kleinen Elektrodenabständen. Ein weiteres Beispiel hierfür ist auch der Äonaeffekt, solange hierbei nicht der „vergiftete" Elektrodenzustand (also der in vorliegender Untersuchung als am reinsten erreichte) eintritt. Denn der normale, von Lilienfeld beschriebene Äonaeffekt kann für beträchtliche Stromwerte (mehrere Milliamp.) mit bedeutend schwächeren Feldern erzeugt werden (10^5 bis 10^6 Volt/cm) ebenso wie auch die von Millikan (a. a. O.) mitgeteilten Stromübergänge. Durch weitgehende Homogenisierung der Elektroden konnte auch die Einwirkung von Nebenspitzen an der Elektrodenoberfläche weitgehend beseitigt werden, so daß der Einfluß der Oberflächenkrümmung auf das ganze Erscheinungsgebiet deutlich ersichtlich wird.

Im Zusammenhang damit wurde auch die „Szintillation" (vgl. auch Cunradi, a. a. O.) elektrisch und optisch untersucht. Das Szintillationslicht zeigt ein kontinuierliches Spektrum mit einer ähnlichen Intensitätszunahme nach kurzen Wellen hin, wie die sichtbare graublaue Brennfleckstrahlung, die bei Röntgenröhren für auftreffende Elektronen charakteristisch ist.

12. Für alle ausgeführten Messungen sperrt bei unsymmetrischen Elektroden die Anordnung den Strom in bezug auf die benutzten Meßmittel vollständig, wenn die schwächer gekrümmte Elektrode zur Kathode wird. Für sehr kleine Elektrodenabstände wurde schon früher sowohl vom Verfasser als auch von H. Rohmann bei nicht entgasten Elektroden in Luft von Atmosphärendruck oder in einem mäßigen Vakuum eine Art metallische Leitung festgestellt, die vom Verfasser als

eine Art Ohmsches Gesetz diskutiert wurde. Schon damals (1914) wies der Verfasser auf die Notwendigkeit einer Nachprüfung in einem möglichst hohen Vakuum hin. Es ist durch die vorliegende Untersuchung als sehr naheliegend anzunehmen, daß die damaligen Erscheinungen unter Berücksichtigung der eingangs beschriebenen Störungen einen Effekt darstellten, der aus der Überlagerung von Elektronen — Ionen — und Störungseffekten bestand, wie dies aus dem Verlauf der Charakteristik der Äonaübergangserscheinung bei schlecht entgasten Metallen (Tafel X und XI) gezeigt wird. Diese sehr kleinen Elektrodenabstände wurden im Rahmen der beschriebenen Homogenisierungsmethoden für Elektroden im extremen Vakuum bisher nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen.

13. Bei Steigerung der an den Elektroden liegenden Potentialdifferenz wird beobachtet, daß vor Eintritt des sichtbaren Äonaeffektes sich bereits Kathoden- und Röntgenstrahlung in ihrer Auswirkung (Fluoreszenz an einzelnen Pünktchen) zeigen. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese von der Kathode herrühren, wie dies bereits von W. Wien[1]) in einer Diskussionsbemerkung im Zusammenhang mit einer möglichen und inzwischen von K. Cunradi nachgewiesenen Erwärmung der Kathode in den Bereich der Anschauung gerückt wurde. Wir haben hier offenbar den Punkt vor uns, bei dem das Feld nach W. Wien[1]) in das Metall der Kathode eindringt. Dieser Vorgang kommt in den Charakteristiken experimentell zum Ausdruck (Tafel X und 5 und 6 in Tafel II) als plötzliche Richtungsänderung mit folgendem, noch steilerem Anstieg des Stromes. Je nach Entgasungsgrad ist diese Zone mehr oder minder ausgedehnt oder verwaschen. Die Erscheinung der Fluoreszenz vor Einsetzen des üblichen Äonaeffektes wurde unabhängig auch von Cunradi beobachtet, aber nicht diskutiert.

14. Für im Sinne dieser Arbeit höchst entgaste Elektroden — jedoch nur für solche — spielt freies Gas in der Röhre eine den Elektronenaustritt hindernde Rolle, so daß ein hoher Effekt vorgetäuscht wird, der kein reiner Elektroneneffekt ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den von O. Rietschel[2]) beim Photoeffekt im extremen Vakuum dargestellten Erscheinungen. Dies kommt in den Kurven der Tafel XIII zum Aus-

1) J. E. Lilienfeld, Phys. Ztschr. **23**. S. 506. 1922. Diskussion.
2) O. Rietschel, Ann. d. Phys. **80**. S. 71. 1926.

druck, bei denen frei werdendes Gas den Stromübergang herabsetzt, solange noch ein genügend hohes Außenvakuum besteht.

15. Unter der Einwirkung eines Magneten werden die beobachteten Ströme unter sonst gleichen Versuchsbedingungen schwächer. Im Zusammenhang damit wird die Möglichkeit einer naheliegenden (bereits von H. Rohmann erwähnten) e/m-Bestimmung im Zusammenhang mit dem graublauen Brennflecklicht als Ablenkungskriterium diskutiert.

16. Die vorstehenden experimentellen Untersuchungen vereinigen das Gesamtgebiet der autoelektronischen Entladung, bei angelegten, in ihrer Höhe den von der Theorie geforderten, nahekommenden Feldern zu einer einheitlichen zusammenhängenden Charakteristik. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse lassen die über ein sehr großes Gebiet gemessenen Stromübergänge mit Sicherheit als einen nun in großer Reinheit verwirklichten Elektroneneffekt erscheinen. Sämtliche Kurven sind bei laufenden Pumpen gewonnen, unter Anwendung von flüssiger Luft.

17. Die „Szintillation" und das graublaue Brennflecklicht deuten in diesem Zusammenhang auf sehr verwickelte Vorgänge hin, welche die weitere Forschung zu klären haben wird.

Für die Bewilligung von Mitteln und vielseitige Unterstützung für vorstehende Untersuchung bin ich nachstehenden Gesellschaften und Firmen zu großem Dank verpflichtet:

Den Freunden und Förderern der Universität Leipzig, der Albrechtstiftung daselbst, der Deutschen Notgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft.

Der Reiniger, Gebbert & Schall A.-G., Erlangen, den Vereinigten Glühlampenwerken Budapest, den Phönixwerken Rudolstadt und der Heräus-Vakuumschmelze Hanau.

Besonderen Dank möchte ich aber Hrn. Professor Dr. Otto Wiener aussprechen, dessen Entgegenkommen mir diese Arbeit ermöglicht hat.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1926.

(Eingegangen 13. Juni 1926.)

2. *Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen;*

von Friedrich Kottler

(Erwiderung auf die Bemerkungen von W. Ignatowsky)

Über das im Titel genannte Thema habe ich vor einiger Zeit mehrere Arbeiten[1]) veröffentlicht. Vor etwa einem Jahre hat Hr. Ignatowsky[2]) sie zum Gegenstande einer ausführlichen Kritik gemacht. Durch anderweitige Beschäftigung bisher gehindert, kann ich erst heute darauf antworten.

1. Rekapitulation der Hauptresultate meiner ersten Arbeit: Die Bedeutung des Sprungwertproblems für die Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen

Ich hatte in A zweierlei Ergebnisse entwickelt: erstens eine Revision der Kirchhoffschen allgemeinen Beugungstheorie, zweitens eine gemeinsame Einordnung derselben und der Sommerfeld-Voigtschen Beugungstheorie in dem speziellen Fall der Halbebene, für welchen letztere Theorie allein Geltung hat, in ein und dasselbe Schema. Diesen zweiten Punkt (vgl. A VI) scheint Hr. I. völlig übersehen zu haben, worüber später; seine Kritik bezieht sich nur auf den ersten Punkt.

Kirchhoff hatte seine Theorie in ein mathematisch wie physikalisch unhaltbares *Randwertproblem* eingekleidet; ich habe sie als die Lösung eines *Sprungwertproblems* dargestellt: die Amplitude des Lichts springt an der beleuchteten Oberfläche des Schirms beim Durchgang durch dieselbe von einem

1) F. Kottler, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen, Ann. d. Phys. 70. S. 405 1923 (zitiert als A). — Elektromagnetische Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen, Ann. d. Phys. 71. S. 457. 1923 (zitiert als B). — Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen (Erwiderung auf die Bemerkungen von E. Maey u. A. Rubinowicz), Ann. d. Phys. 75. S. 634. 1924 (zitiert als C).

2) W. v. Ignatowsky, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen und Erwiderung an F. Kottler, Ann. d. Phys. 77. S. 589 bis 643. 1925.

lichtseitigen zu einem schattenseitigen Wert, die sich um die Amplitude des einfallenden Lichts unterscheiden. Der physikalische Sinn des Sprunges ergibt sich, wenn man den wirklichen oder *physikalischen* Raum durch Hinzunahme eines oder mehrerer nichtphysikalischer Räume nach Art der Riemannschen Räume erweitert. Der lichtseitige Wert der Amplitude setzt sich dann durch die beleuchtete Oberfläche des Schirms hindurch fort in *einen* solchen Raum, der schattenseitige Wert in einen *zweiten* solchen Raum, welche *beiden* Räume durchaus *nicht* zusammenfallen müssen, wie dies Hr. I. a priori anzunehmen scheint. Man sieht sofort, daß das einfallende Licht in den erstgenannten nichtphysikalischen Raum übertritt, wodurch es dem schattenseitigen Wert der Amplitude im wirklichen physikalischen Raum abhanden kommt. Der Schirm ist also ein *schwarzer*, der alles auffallende Licht verschluckt und nichts reflektiert. Die Kirchhoffsche Beugungstheorie hat danach einen ganz *exakten* Sinn für *schwarze*, aber auch *nur* für schwarze Schirme. Jede andere Anwendung derselben kann höchstens den Sinn einer *Annäherung* haben.

Diese Funktion des schwarzen Schirms (wenngleich nicht das ihm zugrundegelegte Sprungwertproblem) ist die gleiche wie bei Voigt, der 1896 im Anschluß an eine Arbeit Sommerfelds über blanke Schirme den schwarzen Schirm als eine „offene Tür" in einen nichtphysikalischen Raum hinaus, eingeführt hat; das Licht tritt aus dem physikalischen Raum in diesen über und von hier eventuell in einen zweiten nichtphysikalischen Raum, von diesem wieder in einen dritten usf., schließlich in einen $n-1$-ten nichtphysikalischen Raum, von dem es wieder in den physikalischen (n-ten) Raum mit bedeutend verminderter Intensität zurückkehrt, da sich in jedem der $n-1$ nichtphysikalischen Räume ein Teil des Lichts ins Unendliche verliert. Sommerfelds Lösung entspricht $n=2$ (einem einzigen nichtphysikalischen Raum); daher wird schattenseitig an der Schirmfläche ein bedeutenderer Teil des lichtseitig an ihr in den nichtphysikalischen Raum übergetretenen Lichts zurückkehren, der Schirm wird von der Licht- zur Schattenseite daher mehr Licht durchlassen, als wenn mehr als *ein* nichtphysikalischer Raum ($n>2$) zwischen Licht- und Schattenseite des Schirms dazwischengeschaltet werden. Absolut schwarz wird der Schirm erst für $n=\infty$.

Dies ist der Grund, warum Voigt die Sommerfeldsche zweiwertige ($n = 2$) Lösung zu einer n-wertigen erweiterte.[1]) Dies scheint Hrn. I. völlig entgangen zu sein, da er als Ergebnis seiner Betrachtungen nur die zweiwertige Sommerfeldsche Lösung, die also ungenügend schwarz ist, findet, und *mehr als einen nichtphysikalischen Raum überhaupt nicht zu kennen scheint.* Es sei hier noch betont, daß Voigt (1899) und Sommerfeld (1901) es als gleichgültig bezeichnen, was für Gesetze in den nichtphysikalischen Räumen gelten; wesentlich ist nur, daß der schwarze Schirm nichts in den physikalischen Raum hinausläßt, daß also der Poyntingsche Vektor des Energieflusses im Mittel an seiner Oberfläche durchaus nach *innen* (also in den nichtphysikalischen Raum) gerichtet ist. Hr. I. kommt dagegen, wie wir sehen werden, infolge einer *unzulässigen Extrapolation* zu dem Postulat, daß in seinem (einzigen) nichtphysikalischen Raum dieselben Gesetze gelten müssen wie im physikalischen Raum.

Wenn nun die Kirchhoffsche Theorie sich der Voigtschen Konzeption des schwarzen Schirms einordnen läßt, wie ich gezeigt habe, so wird man sich fragen: wie ist das Verhältnis beider Theorien im Falle der Halbebene, für welche allein die Voigtsche Theorie ausgeführt ist? Untersucht man den Sprung der Amplitude des Lichts zwischen Licht- und Schattenseite der Halbebene z. B. im Fall $n = 2$ (Sommerfeld), so findet man keineswegs einen einfachen Sprung um das einfallende Licht wie bei Kirchhoff, sondern einen mit wachsender Entfernung von der Kante der Halbebene wachsenden Wert, so daß an der Kante der Wert Null, im Unendlichen der Halbebene erst der Wert des einfallenden Lichts erreicht wird. Überdies hängt dieser Sprung von dem Einfallswinkel ab. Das von mir der Kirchhoffschen Theorie zugrundegelegte, auf die *Schirmfläche* bezügliche Sprungwertproblem gestattet also keine Übertragung auf die Sommerfeld-Voigtsche Theorie.

Aber es gibt ein *anderes* Sprungwertproblem mit einfachen Sprungwerten, das beiden Theorien, der Kirchhoffschen sowohl wie der Sommerfeld-Voigtschen, *gemeinsam* zugrundegelegt werden kann. Dieses Problem bezieht sich auf die

1) Vgl. z. B. die bei Voigt angefertigte Dissertation von A. Wiegrefe (Leipzig, J. A. Barth, 1912) S. 12f.

Grenze des geometrischen Schattens. Nach der geometrischen Optik *springt* dort das Licht vom einfallenden Wert zu *Null im Schatten*. Nach der Wellenoptik muß diese Unstetigkeit behoben werden, indem zum einfallenden Licht das gebeugte Licht hinzugefügt wird. Die Beugungswelle ist also einfach dadurch bestimmt, daß sie einen den ersteren Sprung *kompensierenden* Sprung um den Wert des einfallenden Lichts an der Schattengrenze erleidet. Dies und die Angabe der Periodizität (2π bei Kirchhoff, 4π bei Sommerfeld, $2n\pi$ bei Voigt) genügt, wie ich A VI gezeigt habe, zur eindeutigen Ableitung sowohl der Kirchhoffschen als der Sommerfeldschen als der Voigtschen Formeln für die schwarze Halbebene. Ich sollte meinen, daß diese einheitliche Basis *aller* bekannten Theorien der Beugung an einer schwarzen Halbebene die *Bedeutung des Sprungwertproblems für die Beugung an schwarzen Schirmen genügend beleuchtet hätte*. Hr. I. schreibt gleichwohl: „daß die Auffassung von Kottler der Beugung an schwarzen Schirmen als eines Sprungwertproblems nicht haltbar sein kann" (a. a. O. 590), weil er gezeigt zu haben glaubt, daß die Sprungwerte des erstgenannten Sprungwertproblems (das sich auf die Schirmfläche bezieht und zur Kirchhoffschen Theorie führt) „unwahrscheinlich" (627) seien. Da er sich aber für die Sommerfeldsche Theorie ($n = 2$) entscheidet, die doch auch auf ein Sprungwertproblem (das zweitgenannte auf die Schattengrenze bezügliche, für die Wellenoptik *fundamentale* Problem) zurückgeführt werden kann, bleibt nur der Schluß übrig, daß Hr. I. dies übersehen hat.

Völlig unerklärlich wird mir ein anderes Übersehen Hrn. I.s, nämlich sein schon erwähntes Außerachtlassen der n-wertigen Voigtschen Lösungen bei Gelegenheit seiner Besprechung (a. a. O. 634) meiner Tabelle (A 454), in welcher ich die Kirchhoffsche, Sommerfeldsche ($n = 2$) und Voigtsche ($n = \infty$) Formel für die schwarze Halbebene bei größeren Beugungswinkeln verglichen habe. Diese Formel zeigt in Übereinstimmung mit einigen Beobachtungen Gouys den steilen Abfall der Amplitude nach Kirchhoff *ebenso* wie nach Voigt (beim *absolut* schwarzen Schirm $n = \infty$), während dies nach Sommerfeld ($n = 2$) wegen der partiellen Durchlässigkeit von dessen Schirm viel weniger der Fall ist. Hr. I. ignoriert konsequent die Voigtsche Formel und erklärt bezüglich der Kirchhoff-

schen Formel „meine Tabelle nicht für maßgebend für die Beurteilung der ‚Schwärze', da dort nur die elektrischen Kräfte berücksichtigt worden sind." Ist bei Hrn. I. der magnetische Vektor ein Lichtvektor?! Im übrigen hätte ihn ein Blick auf meine Formeln B (26) bzw. (28a) leicht davon überzeugt, daß auch für den magnetischen Vektor, nach Kirchhoff die Proportionalität mit $\operatorname{tg} \vartheta/2$, nach Sommerfeld mit $-1/\cos \vartheta/2$ gilt, genau wie für den elektrischen Vektor. (Und zwar für die azimutale Komponente $\mathfrak{H}_\varphi$ des Magnetfeldes; die radiale $\mathfrak{H}_\varrho$ verschwindet von höherer Ordnung.)

2. Die Frage nach der Anwesenheit von Lichtquellen in den nichtphysikalischen Räumen bei der Kirchhoffschen Lösung

Wir haben schon in Nr. 1 gesehen, daß der hauptsächliche Mangel der ganzen Betrachtungen Hrn. I.s im Außerachtlassen der Verwendung von mehr als *einem* nichtphysikalischen Raum besteht. Auf diese Weise übersieht er die Voigtsche Verbesserung ($n > 2$) der Sommerfeldschen ($n = 2$) Lösung, auf diese Weise gelangt er aber auch zu seiner mißverständlichen Kritik der Kirchhoffschen Lösung für die schwarze Halbebene (a. a. O. 626ff.) oder der Kottlerschen Lösung, wie er sie nennt. Er schließt nämlich auf die Existenz von Lichtquellen in dem nichtphysikalischen Raum bei derselben und führt unter anderem als Beleg meine Stelle A 426 an. Hierbei ist ihm wieder ein Übersehen des Unterschiedes zwischen Lösungen mit *einem* und Lösungen mit *unendlich vielen* nichtphysikalischen Räumen unterlaufen. An der genannten Stelle ist nämlich die Rede von einer Form der Kirchhoffschen Lösung mit $n = \infty$ nichtphysikalischen Räumen im Gegensatz zu meiner Form mit *einem* nichtphysikalischen Raum. Nur für die erstere ∞-wertige Form gilt die Existenz von Lichtquellen in den nichtphysikalischen Räumen und daher *scheinbar* eine Verletzung des in Nr. 1 erwähnten Voigtschen Postulats, daß aus dem nichtphysikalischen Gebiet kein Licht in das physikalische Gebiet hinausdringen dürfe. Ich will hier ausführen, warum (vgl. A 427) dies nur *scheinbar* eine solche Verletzung ist. Wir denken uns wieder einen Winkel φ als Azimut rund um die Kante der schwarzen Halbebene eingeführt; $\varphi = 0$ bzw. $\varphi = 2\pi$ entspricht den beiden Seiten der Halbebene (Fig. 1), φ_L sei der Winkel des einfallenden Strahles mit der

Halbebene, also $\varphi_L + \pi$ der Winkel der Schattengrenze mit der Halbebene; endlich bedeute ϑ einen vom einfallenden Strahl ab gezählten Winkel, $\vartheta = \varphi_L - \varphi$. Für das Folgende nehmen wir, wie Hr. I., *senkrechten Einfall* ($\varphi_L = \pi/2$) an. Dann reicht der physikalische Raum von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 2\pi$. Setzt man analytisch fort, so hat man einen nichtphysikalischen Raum von $\varphi = 0$ bis $\varphi = -2\pi$, der an die *beleuchtete* Seite der Halbebene anschließt und einen *andern* nichtphysikalischen Raum von $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 4\pi$, der an die *beschattete* Seite der Halbebene anschließt. Diese beiden Räume dürfen *nicht*, wie dies Hr. I. fortwährend tut, miteinander identifiziert werden. Tut man dies, so behauptet man damit ein identisches Verhalten der Lichtfunktion für irgendeinen Wert φ und einen Wert $\varphi \pm 4\pi$. Man behauptet damit eine *Periodizität* der Lichtfunktion von 4π. Dies paßt a priori ausschließlich nur für die Sommerfeldsche Lösung ($n = 2$). Der Kirchhoffschen Lösung kommt, wie man durch stetige Fortsetzung erkennt, eigentlich die Periode ∞ zu; nur mit Hilfe eines Kunstgriffs (Abbruch der stetigen Fortsetzung unter Inkaufnahme einer Unstetigkeit an den Enden des Intervalls) habe ich ihr die Periode 4π aufgedrückt und daher mein Auslangen mit einem einzigen nichtphysikalischen Raum gefunden, welcher aber sich aus *zwei getrennten Stücken* zusammensetzt, in unserem Falle senkrechter Inzidenz ($\varphi_L = \pi/2$) aus dem Quadranten $\varphi = 0$ bis $\varphi = -\pi/2$, der an die beleuchtete Seite der Halbebene anschließt und die drei beleuchteten Quadranten $\varphi = 0$ bis $\varphi = 3\pi/2$ des physikalischen Raums zu einem ganzen beleuchteten Raum von vier Quadranten (Fig. 2) ergänzt, sowie aus den 3 Quadranten $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 7\pi/2$, die an die beschattete Seite der Halbebene anschließen und den einen beschatteten Quadranten $\varphi = 3\pi/2$ bis $\varphi = 2\pi$ des physikalischen Raums zu einem ganzen beschatteten Raum von vier Quadranten ergänzen. Das Stück des 1. nichtphysikalischen Raums kommuniziert *nicht* mit dem 2. nichtphysikalischen Raum, da beide durch die Grenzen des Intervalls $\varphi = -\pi/2$ bzw. $\varphi = 7\pi/2$

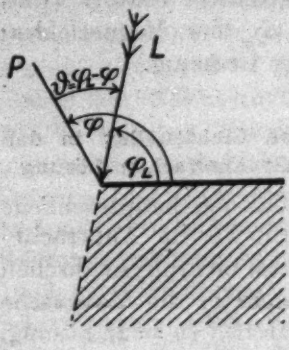
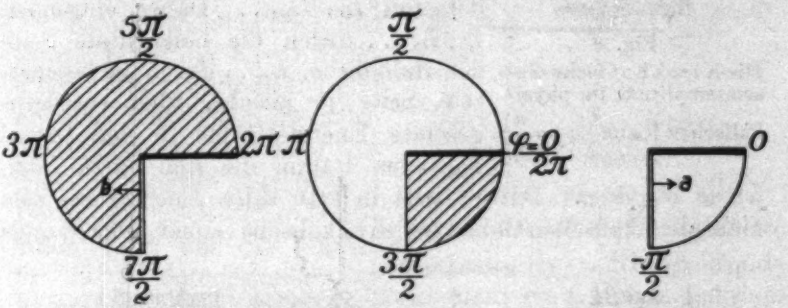


Fig. 1

abgeschlossen werden; zwischen den Werten der Lichtfunktion besteht an diesen Grenzen die schon erwähnte Unstetigkeit (vgl. die Fouriersche Reihe in A 443 ff. für meine Form der Kirchhoffschen Lösung). Dieses *Nichtkommunizieren* des 1. und 2. nichtphysikalischen Raums hat Hr. I. übersehen, als er a. a. O. S. 627 letzte Zeile den Übertritt einer zirkulatorischen Komponente a (Fig. 2) der Energieströmung, die bei $\varphi = -\pi/2 + 0$ im 1. nichtphysikalischen Raum existiert, aus dem 2. nichtphysikalischen Raum behauptet, während meine Formel B 506 dort eine von der Grenze weggerichtete Energieströmung b ergibt. Es gibt also bei meiner Form der Kirchhoffschen Lösung *keine* Lichtquelle außer der im physi-



1. Nichtphysikal. Raum Physikal. Raum 2. Nichtphysikal. Raum

Fig. 2

kalischen Raum vorhandenen und überhaupt im Mittel keine Zirkulation der Energie rund um die Kante; denn auch a und b (Fig. 2) sind nur die *azimutalen Komponenten* einer im wesentlichen *radial* von der Kante weggerichteten Energieströmung (vgl. B 506). Wohl aber gibt es eine solche Zirkulation bei der vorerwähnten Form der Kirchhoffschen Lösung mit unendlich vielen nichtphysikalischen Räumen (A 427), die ich abgelehnt und mittels des erwähnten Kunstgriffs auf die Form Fig. 2 mit einer Periode 4π gebracht habe. Trotz dieser Zirkulation verletzt diese Form das Voigtsche Postulat nur scheinbar, wie ich jetzt zeigen will.

Wir denken uns (vgl. A, Figg. 2 und 3) als Abszisse den Winkel φ aufgetragen, als Ordinate die nach der Kirchhoffschen Theorie sich ergebende Gesamtamplitude (einfallendes und gebeugtes Licht) und erhalten so die Fig. 3. Denken wir uns diese stetig fortgesetzt, so müssen wir *unendlich viele* nicht-

physikalische Räume $\varphi = 0$ bis $\varphi = -2\pi$ (Raum 1), $\varphi = -2\pi$ bis $\varphi = -4\pi$ (Raum 2) usf. bzw. $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 4\pi$ (Raum 0), $\varphi = 4\pi$ bis $\varphi = 6\pi$ (Raum 1′) usf. zu Hilfe nehmen und erhalten Fig. 4. Beidemale ist senkrechte Inzidenz $\varphi_L = \pi/2$ angenommen.

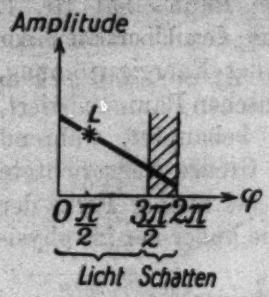


Fig. 3

Die Kirchhoffsche Gesamtamplitude im physikalischen Raum $\left(\varphi_L = \frac{\pi}{2}\right)$

Man sieht sofort, daß in den nichtphysikalischen Räumen 1, 2, ... 1′ ... je eine Lichtquelle L_1, L_2 ... L_1' ... von einfacher, zweifacher, dreifacher Amplitude wie L und an der korrespondierenden Stelle hinzutreten. Jedoch ist die *Phase* von L_1' ... wegen des negativen Vorzeichens entgegengesetzt der von L_1, L_2 ... Daher entsenden L_1, L_2 ... durch die beleuchtete Seite der Halbebene, L_1' .. durch die beschattete Seite je gleiche, aber entgegengesetzte Energieströme in den physikalischen Raum, die sich *durch Interferenz zerstören*. Darum tritt in toto keine Energie aus dem nichtphysikalischen Gebiet ins physikalische Gebiet. *Das Postulat*

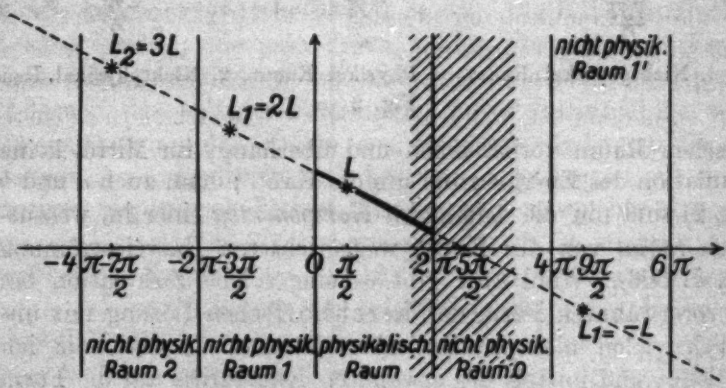


Fig. 4

Stetige Fortsetzung der Fig. 3. Die Kirchhoffsche Lösung mit der Periode ∞ $\left(\varphi_L = \frac{\pi}{2}\right)$

Voigts ist also trotz der Anwesenheit von Lichtquellen im nichtphysikalischen Gebiet erfüllt. Infolgedessen ist der Schirm *schwarz*.

Ich habe a. a. O. diese Form der Lösung abgelehnt und mich mit dem der Fig. 5 entsprechenden Ausschnitt aus der

Fig. 4 begnügt. Man erhält dadurch das der Fig. 2 entsprechende Verhalten und sieht sofort, daß nur *eine* Lichtquelle L im physikalischen Raum und *keine* im nichtphysikalischen Gebiet (das aus zwei getrennten Stücken besteht), existiert. Dafür besteht eine Unstetigkeit zwischen den Grenzen $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ und $\varphi = \frac{7\pi}{2}$. Der Grund meiner Ablehnung der Form nach Fig. 4 (Periode ∞) war, *daß sich an den Verhältnissen im physikalischen Gebiet, auf welche es doch allein ankommt, nichts ändert*, ob man nach Fig. 4 oder nach Fig. 5 vorgeht.

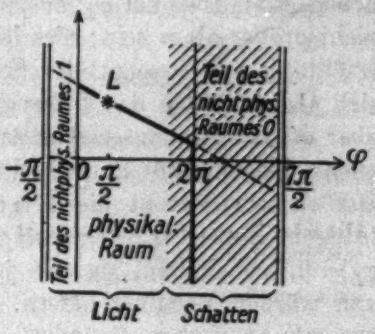


Fig. 5
Die Kirchhoffsche Lösung mit der Periode 4π $\left(\varphi_L = \frac{\pi}{2}\right)$ (vgl. Fig. 2)

Es ergibt sich mithin: Bei *meiner* Form der Kirchhoffschen Lösung (Periode 4π) gibt es *keine* Lichtquellen im nichtphysikalischen aus zwei getrennten Stücken bestehenden Gebiet und auch keine Zirkulation rund um die Kante, da die Strömungslinien der Energie in einiger Entfernung von der Kante nahezu *radial* von der Kante ausstrahlen, wenn man vom einfallenden Licht absieht. Das Gebiet in nächster Nähe der Kante, wo eine logarithmische Unendlichkeit besteht, muß außer Betracht bleiben (Hr. I. hat es bei seinen Integralen $\bar{W}$, S. 625, unnötigerweise mitberücksichtigt, während es doch nur auf die Richtung des Poyntingschen Vektors $\mathfrak{S}$ ankommt).

Es ergibt sich weiter: Bei der *anderen* Form der Kirchhoffschen Lösung (Periode ∞) *gibt* es wohl ∞ Lichtquellen im nichtphysikalischen aus ∞ Räumen bestehenden Gebiet, aber in toto *keine* Energieströmung in das physikalische Gebiet.

In beiden Fällen ist also die Halbebene nach der Kirchhoffschen Theorie vollkommen schwarz. Der Irrtum des Hrn. I. besteht in der Vermengung beider Fälle, im wesentlichen also auf der Verkennung des Unterschiedes zwischen *einem* und *mehreren* nichtphysikalischen Räumen.

3. Wieweit müssen im nichtphysikalischen Gebiet die physikalischen Gesetze gelten?

Man wird vielleicht zu der in der Nr. 2 ausgeführten Vergleichung zwischen der ∞-wertigen (Fig. 4) und der zweiwertigen (Fig. 5) Form der Kirchhoffschen Lösung die Frage stellen, ob unter allen Umständen der Unterschied beider nur im nichtphysikalischen Gebiet, nicht auch im physikalischen Gebiet sich bemerkbar machen kann. Dazu hat man alle möglichen Einfallswinkel φ_L auszuprobieren. Zunächst kann φ_L nicht größer als π sein; dies hieße bloß Vertauschung von beleuchteter und beschatteter Seite der Halbebene. Es handelt sich also bloß um das Intervall von 0 bis π. Hierbei müssen aber *die Grenzen ausgeschlossen bleiben*: Der Fall $\varphi_L = 0$ muß ausgeschlossen werden, die Lichtquelle fiele dann in die schwarze Halbebene. Sowohl die Kirchhoffsche als die Sommerfeldsche Formel würden *mathematisch* ihre Gültigkeit auch für $\varphi_L = 0$ beibehalten, da sie ja nur von $\varphi_L - \varphi$ abhängen, und würden Beugung liefern. Die Ausschließung erfolgt nur aus *physikalischen* Gründen. Ebensowohl muß der andere Grenzfall $\varphi_L = \pi$ ausgeschlossen werden, die Lichtquelle fiele dann genau in die Verlängerung der schwarzen Halbebene, diese wäre von beiden Seiten beleuchtet, es gäbe keinen Schatten, also auch keine Beugung (vgl. Nr. 1), während die Kirchhoffsche wie die Sommerfeldsche Formel *mathematisch* ihre Gültigkeit beibehalten und Beugung ergeben würden. Hr. I. findet S. 626, daß die Ausschließung dieses Grenzfalles $\varphi_L = \pi$ nicht ohne weiteres einzusehen sei und versucht dann mit Hilfe desselben die Kirchhoffsche Formel zu widerlegen, indem er seine *Symmetrieforderung* (vgl. Nr. 4) aufstellt. Aber nicht nur für die Kirchhoffsche, auch für die Sommerfeldsche Formel ist dieser Grenzfall aus *physikalischen* Gründen auszuschließen, da die unendlich dünne Kante der Halbebene keine Beugungswirkung auslösen kann und die Fläche der Halbebene vom Licht nicht getroffen wird. Selbstredend gilt der Wegfall der Beugung nur für einen schwarzen Schirm; bei einem blanken Schirm wird je nach der Polarisation Beugung, d. i. Störung des einfallenden Feldes auch in dem Fall entstehen können, in welchem die Strahlen längs der Verlängerung der blanken Halbebene ($\varphi_L = \pi$) einfallen. (Beugung entsteht dann, wenn der elektrische Vektor des einfallenden Lichts parallel zur Kante der blanken Halbebene

schwingt, Beugung entsteht nicht, wenn er normal zur Kante schwingt.) Beim *blanken* Schirm spielen eben *Randbedingungen* eine Rolle, beim *schwarzen* ist das elektrische Feld in der Fläche des Schirms das gleiche wie unendlich nahe derselben.

Das Gebiet der möglichen Einfallswinkel reicht also von $\varphi_L = +0$ bis $\varphi_L = \pi - 0$, mit *Ausschluß* der Grenzen 0 und π. Beim Einfallswinkel $\varphi_L = +0$ umfaßt der 1. nichtphysikalische Raum (Fig. 5) den Rest des beleuchteten Raums, d. i. $\varphi = 0$ bis $-\pi$, der 2. nichtphysikalische Raum den restlichen beschatteten Raum von $\varphi = 2\pi$ bis 3π. Die Sprungstellen bei $\varphi = -\pi$ bzw. $\varphi = 3\pi$ fallen sicher ins nichtphysikalische Gebiet. Beim Einfallswinkel $\varphi_L = \pi$ fällt der 1. nichtphysikalische Raum (Fig. 5) ganz weg, da der physikalische Raum zur Gänze beleuchtet ist. Der 2. nichtphysikalische Raum reicht von $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 4\pi$ und ist zur Gänze beschattet. Die eine Sprungstelle $\varphi = 0$ würde ins physikalische Gebiet fallen, wenn der Grenzfall $\varphi_L = \pi$ nicht ausgeschlossen wäre. Die andere $\varphi = 4\pi$ fällt sicher ins nichtphysikalische Gebiet. Wie man sieht, ist es für $0 < \varphi_L < \pi$ gänzlich ausgeschlossen, daß eine der Stellen $\varphi = \varphi_L - \pi$ bzw. $\varphi = \varphi_L + \pi$, von denen ab erst der Unterschied zwischen der Lösung nach Fig. 5 und nach Fig. 4 bemerkbar wird, ins physikalische Gebiet fällt. Die vorhin gestellte Frage ist also zu verneinen und es ist daher die Entscheidung zwischen der Lösung nach Fig. 5 (Periode ∞) und nach Fig. 4 (Periode 4π, d. i. die von mir gewählte Form) für das physikalische Gebiet ohne Einfluß.

Man kann daher im nichtphysikalischen Gebiet nicht nur die erwähnten Sprungstellen, sondern irgendwelche Verletzungen der physikalischen Gesetze zulassen, soferne sie außerhalb oder an den Grenzen des Intervalls $\varphi_L - \varphi = \pi$ bis $\varphi_L - \varphi = -2\pi$ liegen. Denn nur was innerhalb dieses Intervalls liegt, kann im physikalischen Gebiet (bei passendem φ_L) in Erscheinung treten. Darüber hinaus brauchen daher die physikalischen Gesetze nicht gelten und der gegenteilige Schluß Hrn. I.s (S. 626) ist nach dem Gesagten eine unzulässige *Extrapolation*.

4. Die Symmetrieforderung Ignatowskys und die Unsymmetrie seiner Lösung

Nachdem wir bisher die negative Seite der I.schen Kritik, die sich gegen die Kirchhoffsche Lösung für die schwarze

Halbebene richtet, behandelt haben, wenden wir uns zu der positiven Seite seiner Kritik, die zugunsten der Sommerfeldschen Lösung sprechen soll (§ 12). Ich habe in A 446 bewiesen: Das Kirchhoffsche Beugungsintegral ist *antisymmetrisch* (Sinusreihe), das Sommerfeldsche ist *symmetrisch* (Cosinusreihe) mit Bezug auf den einfallenden Strahl $\vartheta = \varphi_L - \varphi = 0$. Dies folgt einfach aus der Periodizität des Beugungsintegrals (letzteres nicht zu verwechseln mit der Gesamtlösung, die aus Beugungsintegral und einfallendem Licht besteht); diese Periode beträgt für Kirchhoff: 2π, für Sommerfeld: 4π. Aus der Fig. 4 ist auch leicht zu verstehen, warum auf der linken Seite des einfallenden Strahls bei Kirchhoff entgegengesetztes Zeichen, aber gleicher Betrag wie auf der rechten Seite herrscht (*Antisymmetrie*). Links sind die positiven L_1, L_2 ..., rechts die negativen Lichtquellen L_1' ... der nichtphysikalischen Räume.

Wie geht nun Hr. I. vor? Er postuliert *a priori* die Symmetrie zum einfallenden Strahl, „widerlegt" damit (S. 627) die Kirchhoffsche Lösung und gelangt S. 629/630, indem er noch unbewußt die Periodizität 4π mit postuliert, selbstverständlich zu seiner Bedingung (1), aus der die Sommerfeldsche Lösung folgt, richtiger, die nur auf diese paßt. Er nennt sie die „charakteristische" Bedingung der Schwärze. Da sie natürlich auch nicht auf die Voigtsche Lösung ($n > 2$) paßt, ist nach Hrn. I. auch die Voigtsche schwarze Halbebene nicht schwarz!

Interessant ist, wie er die Forderung der Symmetrie mit Bezug auf den einfallenden Strahl plausibel zu machen sucht. Er geht aus von dem physikalisch verbotenen (vgl. Nr. 3) Grenzfall $\varphi_L = \pi$, wo also die Lichtquelle in der Verlängerung der schwarzen Halbebene liegen würde. Hr. I. verlangt die Symmetrie der zur Kante parallelen elektrischen Kraft mit Bezug auf die Halbebene. Dies trifft bei der Sommerfeldschen, nicht aber bei der Kirchhoffschen Lösung zu (wenn sie auf diesen Fall angewendet werden dürften). Warum verlangt Hr. I. nicht die ebenso plausible oder ebenso nicht plausible Symmetrie der zur Kante normalen elektrischen Kraft? Denn die radiale Komponente $\mathfrak{E}_\varrho$ der Sommerfeldschen Lösung bzw. $\mathfrak{H}_\varrho$ für die analoge magnetische Kraft, wenn $\mathfrak{E} \parallel$ Kante schwingt, ist [B 502 (28)] durch eine Sinusreihe als Funktion von $\vartheta = \varphi_L - \varphi$ gegeben, daher *antisymmetrisch* zum einfallenden

Strahl $\vartheta = \varphi_L - \varphi = 0$! (Diese Komponente berechnet sich nämlich aus dem Beugungsintegral durch Differentiation.) Wir stellen also fest, daß auch die von Hrn. I. gewählte Sommerfeldsche Lösung eine zur schwarzen Halbebene *parallele* Komponente ($\mathfrak{E}_\varrho$) enthält, die auf der Ober- und auf der Unterseite derselben entgegengesetzte Werte liefert, daher dieselbe „Unsymmetrie" (richtiger: Antisymmetrie) aufweist, wie die von Hrn. I. ebendeswegen verworfene Kirchhoffsche Lösung!

Außer diesem einen Fehlschluß liegt aber a. a. O. noch ein zweiter, wie schon angedeutet, vor. Hr. I. vergleicht den Fall, wo die Halbebene links vom einfallenden Strahl liegt, mit dem

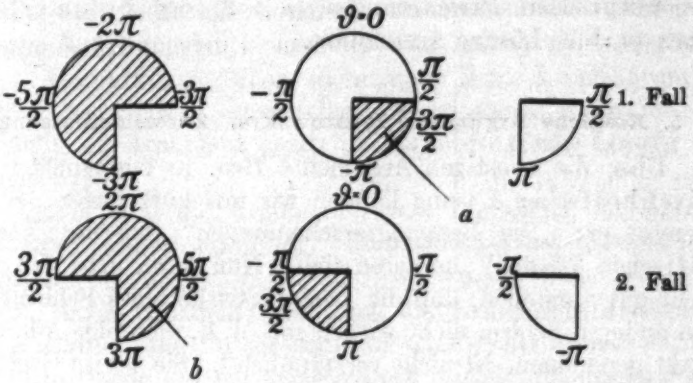


Fig. 6

Fall, wo sie rechts davon liegt. Der letztere Fall geht durch Spiegelung am einfallenden Strahl aus dem ersteren, also durch den Ersatz von $\vartheta = \varphi_L - \varphi$ durch $-\vartheta$ hervor. Er behauptet nun, daß der physikalische Halbraum hinter der Ebene der Halbebene, der aus einem beleuchteten Quadranten $-\frac{\pi}{2} \geqq \vartheta \geqq -\pi$ und einem beschatteten Quadranten $-\pi \geqq \vartheta \geqq -\frac{3\pi}{2}$ besteht, sich in den analogen nichtphysikalischen Halbraum des zweiten Falles, also in $-\frac{\pi}{2} \geqq \vartheta \geqq -\pi$ (beleuchtet) bzw. $3\pi \leqq \vartheta \leqq \frac{5\pi}{2}$ (beschattet), verwandle. Die Fig. 6 illustriert, daß damit eine Periodizität der Beugungsfunktion implizite behauptet ist, nämlich als Funktion von $\vartheta = \varphi_L - \varphi$ muß sie im Quadranten a des ersten Falles den gleichen Wert

haben wie im Quadranten b des zweiten Falles. D. h. für $\vartheta = -\pi$ denselben Wert wie für $\vartheta = 3\pi = -\pi + 4\pi$ oder für $\vartheta = -\frac{3\pi}{2}$ denselben Wert wie für $\vartheta = \frac{5\pi}{2} = -\frac{3\pi}{2} + 4\pi$. Die Funktion muß also die Periode 4π haben. Dadurch ist aber die Lösung als die Sommerfeldsche Lösung $n = 2$ festgelegt!

Damit ist gezeigt, daß nicht nur die Symmetrieforderung, von der Hr. I. ausgeht, auch bei der Sommerfeldschen Lösung nicht erfüllt ist, sondern auch, daß seine charakteristische Bedingung der „Schwärze" nur charakteristisch ist für ein *zwei*wertiges Beugungsintegral (Periode 4π, $n = 2$), also auch die Voigtschen Erweiterungen ($n > 2$) der Sommerfeldschen ($n = 2$) Lösung ausschließt.

5. Restliche Argumente Ignatowskys. Zusammenfassung

Über die sonstigen Argumente Hrn. I.s zuungunsten der Kirchhoffschen Lösung können wir uns kurz fassen. S. 637 schreibt er: „Die Beugungserscheinungen" (bei der Kirchhoffschen Lösung) „addieren sich. Nun kann man sich aber nicht gut vorstellen, daß die Beugungswelle eines Schirms auf den anderen Schirm nicht wirken soll, d. h. die obige Addition, exakt genommen, ist nicht verständlich". Sie ist im Gegenteil selbstverständlich und eine Folge des Greenschen Satzes, allgemein gesprochen des *Prinzips der ungestörten Superposition*, das für eine jede lineare Differentialgleichung, wie die Wellengleichung, statthat. Was Hr. I. dabei offenbar nicht verstehen kann, ist nicht, warum dieses Prinzip für die Kirchhoffsche Lösung gilt, sondern warum es für die von ihm bevorzugte Sommerfeldsche Lösung *nicht* gilt. Man kann nämlich die Lösung für einen Spalt nach Sommerfeld, die wir exakt nicht kennen, jedenfalls nicht aus den Lösungen für die zwei begrenzenden Halbebenen des Spaltes zusammensetzen, während man dies nach Kirchhoff kann. Dieser Widerspuch ist nur scheinbar: die Sommerfeldsche Lösung bezieht sich nicht auf den gewöhnlichen Raum, sondern auf einen doppelten *Riemannschen Raum*. In diesem ist aber der Spalt nicht durch Superposition zweier Halbebenen zu erhalten. Dagegen bezieht sich das Beugungsintegral nach Kirchhoff (Periode 2π) auf den *gewöhnlichen Raum*.

Ein anderes Argument ist folgendes (S. 636): „Die Kottlerschen Sprungwerte geben Veranlassung zu unendlich großen Amplituden beim Gitter." Hr. I. setzt das Gitter (S. 611) aus einer Summe von ∞ Streifen ohne Angabe der Rechnung zusammen. Ich kann daher nicht kontrollieren, ob die so gebildete Summe konvergiert. Hr. I. gibt ihr unter Verwendung eines von ihm im Jahre 1914 (Ann. d. Phys. **44**) gegebenen (für alle unendlichen Gitter gültigen) Ansatzes die Form einer Fourierschen Reihe. Ist diese Reihe immer konvergent? Er findet S. 621, daß für den Fall, daß die Gitterkonstante ein ganzzahliges (n-faches) Vielfaches der Wellenlänge ist, der Koeffizient C_n des n-ten Cosinus ∞ wird. Dies deutet nicht gerade auf Zulässigkeit der Fourierschen Entwicklung in diesem Ausartungsfall. Aber es kann nicht meine Aufgabe sein, Vermutungen über diese von Hrn. I. nicht publizierten Rechnungen anzustellen; ebensowenig kann ich sie vorläufig als Argument gegen die Kirchhoffsche Lösung anerkennen.

Damit sind die Argumente Hrn. I.'s gegen die Kirchhoffsche Lösung erschöpft. Zusammenfassend können wir sagen:

1. Hr. I. übersieht, daß auch die Sommerfeldsche und Voigtsche Lösung für die schwarze Halbebene ebenso wie die Kirchhoffsche auf ein gemeinsames Sprungwertproblem, das sich auf die Schattengrenze bezieht und für die Wellenoptik *fundamental* ist, zurückgehen. Die Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen ist daher allgemein auf Sprungwerte, nicht auf Randwertprobleme zu begründen.

2. Er übersieht ferner den Unterschied zwischen dem durch stetige Fortsetzung der Lichtfunktion über die beleuchtete Seite des Schirms erhaltenen nichtphysikalischen Raum und dem durch Fortsetzung über die beschattete Seite erhaltenen. Eine Identifizierung beider Räume ist nur bei einem zweiwertigen Beugungsintegral mit der Periode 4π statthaft.

3. Er übersieht, daß für den Lichtvektor die elektrische Kraft maßgebend ist, weshalb die von mir gebrachte Tabelle ausreicht. Er übersieht aber auch, daß die magnetische Kraft genau die gleiche Tabelle ergeben würde. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Halbebene der Sommerfeldschen zwei-

wertigen Lösung, für die sich Hr. I. entscheidet, ungenügend schwarz ist, da sie an ihrer Schattenseite zuviel Licht durchläßt, im Vergleich mit der Voigtschen unendlichwertigen und der Kirchhoffschen Lösung.

4. Er übersieht beständig den Unterschied zwischen einem und mehreren nichtphysikalischen Räumen, daher auch die Bedeutung der Voigtschen Lösung. Er übersieht aber außerdem den Unterschied zwischen der von mir bevorzugten Form der Kirchhoffschen Lösung mit einem einzigen nichtphysikalischen Raum, der aus zwei getrennten Stücken besteht, und der durch stetige Fortsetzung erhaltenen Form der Kirchhoffschen Lösung mit ∞ nichtphysikalischen Räumen. Nur bei der letzteren gibt es Lichtquellen im nichtphysikalischen Gebiet, die aber vermöge Interferenz in toto keine Energieströmung in den physikalischen Raum entsenden. Bei der von mir gewählten Form gibt es solche Lichtquellen nicht, da die beiden getrennten Stücke des nichtphysikalischen Raums nicht kommunizieren.

5. Er übersieht, daß parallel zur schwarzen Halbebene längs ihrer Verlängerung einfallendes Licht keinen Schatten, also auch keine Beugung liefern kann, weshalb dieser Grenzfall nicht nur für die Kirchhoffsche, sondern auch für die Sommerfeldsche Lösung auszuschließen ist. Demgemäß umfaßt der Bereich der möglichen Einfallswinkel bloß ein Intervall von 0 bis π mit Ausschluß der Grenzen 0 und π. Der Bereich, in welchem daher die physikalischen Gesetze gelten müssen, umfaßt daher bloß ein Intervall von 3π; darüber hinaus ist eine Extrapolation unzulässig.

6. Er übersieht, daß das Kirchhoffsche Beugungsintegral mit Bezug auf den einfallenden Strahl nicht *unsymmetrisch* ist, sondern *antisymmetrisch* (Sinusreihe) im Gegensatz zu dem Sommerfeldschen, welches *symmetrisch* ist (Cosinusreihe). Seine Forderung der Symmetrie bezüglich des einfallenden Strahls ist nicht einmal durch die gesamte elektrische Kraft nach Sommerfeld erfüllt und willkürlich.

7. Er übersieht schließlich bei Aufstellung seiner „charakteristischen Bedingung der Schwärze", daß er dabei implizite die Voraussetzung der Zweiwertigkeit des Beugungsintegrals macht. Deshalb wären gemäß dieser Bedingung alle Voigtschen Lösungen ($n > 2$) nicht schwarz.

6. Nochmals: Ignatowskys Versuch zur Ausdehnung des Huygensschen Prinzips auf die Maxwellschen Gleichungen

In einem Anhang zu seiner Arbeit erwidert Hr. I. auf meine Kritik (B 469ff.) seines „allgemeinen Integrals der Maxwellschen Gleichungen“[1]), welches die Übertragung des Huygensschen Prinzips auf ein elektromagnetisches Feld vorstellen soll. Hr. I. schreibt in der Einleitung[1]) S. 875: „Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, einen stetigen Übergang von den Maxwellschen Gleichungen zu den Diffraktions- bzw. Reflexionserscheinungen zu schaffen. Diesbezüglich ging ich von einem allgemeinen Integral aus, welches dem Huygensschen Prinzip entspricht, aber in *strenger* Weise aus den Maxwellschen Gleichungen abgeleitet wurde.“ Demgegenüber hatte ich gezeigt, daß das allgemeine Integral Hrn. I.s in Wirklichkeit gar kein Integral der Maxwellschen Gleichungen sei, ferner daß Hr. I. lichtseitig beliebig vorgeschriebene Randwerte, schattenseitig die Nullwerte von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nach dem Vorgang von Kirchhoff verwendet, dies obendrein für Schirme, die keineswegs schwarze sind. Wie erwidert nun Hr. I. darauf (S. 641 a. a. O.)? Er habe in seiner Arbeit *keine* schwarzen, sondern nur vollkommen reflektierende Körper betrachtet. Das ist es aber gerade, was unstatthaft ist. Sein Ansatz für die Randwerte beruht auf Kirchhoffs alter Näherung; wenn diese überhaupt einen Sinn hat, so doch nur für schwarze Schirme; für reflektierende fehlt ihr jede Berechtigung, wie ich A 425, C 644 besonders betont habe. Ich schreibe daher B 471 mit Recht: „Die Ansätze I.s gehen über die bloß für schwarze Schirme gültigen Kirchhoffschen Ansätze in unzulässiger Weise hinaus.“ Ferner erwidert Hr. I.: „Ich habe nicht auf der Schattenseite die Nullwerte für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ angesetzt, sondern nur die entsprechenden schattenseitigen Integrale *vernachlässigt*.“ Er beruft sich dabei auf eine Spezialisierung der allgemeinen Formel (1) seines § 1, die er am Schlusse des § 3 (!) einführt. Von der gleichen Art ist seine Erwiderung auf meine Bemerkung, daß sein allgemeines Integral der Maxwellschen Gleichungen dieselben in Wirklichkeit nicht befriedige: „... es kämen die Linienintegrale $\mathfrak{e}^{(3)}$, $\mathfrak{h}^{(3)}$

1) W. v. Ignatowsky, Diffraktion und Reflexion abgeleitet aus den Maxwellschen Gleichungen, Ann. d. Phys. **23**. S. 875f. § 1, Formel (1). 1907.

bei Kottler S. 471 in Betracht, um" (durch Hinzufügung zu Hrn. I.s Integralen) „den Maxwellschen Gleichungen zu genügen ... In diesem Falle" (zylindrische vollkommen reflektierende Körper) „spielen aber beide Integrale für uns keine Rolle."

Ich glaube daher mit vollem Recht die in § 1 der zitierten Arbeit Hrn. I.s als allgemeines Integral der Maxwellschen Gleichungen und als strenge Übertragung des Huygensschen Prinzips auf dieselben *bezeichnete Formel* (1) als unrichtig und im allgemeinen Falle unzulässig bezeichnet zu haben.

(Eingegangen 12. Juli 1926)

3. *Über spontane „strahlungslose" Quantenvorgänge;* von *Adolf Smekal.*

§ 1. Die *Annahme*, daß ein *abgeschlossenes* Atomsystem unter Umständen *spontane strahlungslose Quantenübergänge* ausführen kann, ist zum ersten Male vom Verfasser 1922 für die mit Korpuskularemission verbundenen *radioaktiven* Zerfallsprozesse formuliert worden.[1]) Schon damals wurde erkannt, daß Vorgänge dieser Art jedenfalls mit Notwendigkeit zu einer Aufspaltung des Atomsystems in Teilsysteme führen müssen und daher als Grenzfälle der strahlungslosen „Stöße 2. Art" von Klein und Rosseland gelten können.[2]) Später hat Rosseland diesen Gedanken in größerer Allgemeinheit aufgenommen und auf die Elektronenhülle auch nicht radioaktiver Atomsysteme angewendet.[3]) Obwohl es ihm dadurch ermöglicht wurde, das wichtige Vorkommen ähnlicher Korpuskularemissionen im Röntgengebiete aufzuzeigen, wie es bei den radioaktiven Körpern etwa im β-Linienspektrum vorliegt, blieb eine nennenswerte Förderung der *prinzipiellen* Seite des Problems versagt. In der Tat hat die Quantentheorie abgeschlossener Atomsysteme bis heute keine Möglichkeit geboten, das Bestehen strahlungsloser Spontanprozesse anders als rein äußerlich in ihre Systematik einzuordnen. Die offenkundige Hauptschwierigkeit, wieso derartige Atomvorgänge überhaupt eine *endliche Wahrscheinlichkeit* besitzen und daher beobachtbar sein können, ist nach wie vor ungeklärt. Wenn man von dem unbeweisbaren, aber höchst einleuchtenden und bisher stets bewährten *Axiom* ausgeht, das die Realisierung eines Quantenvorganges nicht ohne die des zu ihm *inversen* Prozesses zuläßt,

1) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 10. S. 275. 1922.
2) a. a. O., S. 280, Anm. 1.
3) S. Rosseland, Ztschr. f. Phys. 14. S. 173. 1923, § 1.

sollten nämlich den strahlungslosen Spontanprozessen strahlungslose „Stöße 1. Art" entsprechen, welche die Besonderheit haben müßten, eine dauerhafte *Vereinigung* der Stoßteilnehmer herbeizuführen. Bei jedem Zweierstoß müßten — wie aus den Theorien der Molekülbildung wohlbekannt — Energie und Impuls der Stoßteilnehmer ganz bestimmte, sozusagen aufeinander abgestimmte diskrete Werte besitzen, damit das Vereinigungsprodukt unter Wahrung des Energie- und Impulssatzes[1]) einen stationären Zustand mit vorgegebener Energiestufe erhält. Derartig eingeschränkte Stoßbedingungen aber besitzen nach allseitig anerkannter Schlußweise eine *verschwindend kleine* Wahrscheinlichkeit — womit dies auch für die inversen Prozesse unausweichlich wird.[2])

§ 2. Unter diesen, allerdings bisher in der Literatur kaum je klar ausgesprochenen Umständen ist es wenig verwunderlich, daß hier vielfach eine andere, scheinbar einleuchtendere Deutung der strahlungslosen Korpuskularemissionen verbreitet ist. Da die Aufspaltung eines abgeschlossenen Atomsystems in Teilsysteme gewöhnlich durch äußere lichtelektrische Prozesse erzielt werden kann, liegt es nahe, Vorgänge dieser Art, bei welchen eine äußere lichtelektrische Beeinflussung entweder nicht in Betracht kommt oder quantitativ zur Erklärung nicht ausreicht, auf hypothetische „innere" lichtelektrische Prozesse zurückzuführen. Nimmt man etwa an, daß das Atomsystem

1) Da sich die Geltung der Erhaltungssätze für jeden Elementarprozeß gerade im Gebiete der röntgenoptischen und der radioaktiven Vorgänge, selbst bei der sogenannten „Atomzertrümmerung" (Blackett) immer wieder von neuem auf das Beste bestätigen ließ, kommt der fragwürdige Ausweg eines Verzichtes auf diese Grundlagen nicht in Betracht, obwohl auch er im Zusammenhang mit den Fragen der Molekülbildung bereits vorgeschlagen worden ist.

2) Sonderbarerweise wird Rosseland gelegentlich ein Nachweis für eine *endliche* Wahrscheinlichkeit der in Rede stehenden Stoßvorgänge zugeschrieben, obwohl ein solcher weder von ihm versucht, noch überhaupt möglich ist. Siehe das von Geiger und Scheel herausgegebene Handbuch der Physik, Bd. XXII, Berlin 1926, S. 143. Tatsächlich ist Rosseland der Frage nach der Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Spontanvorgänge, wohl in voller Erkenntnis ihrer Schwierigkeiten, ausgewichen, indem er sich damit begnügte, auf die Erfahrungstatsachen zu verweisen, welche die Annahme ihrer Endlichkeit zu rechtfertigen schienen.

einen strahlungsbedingten Quantenübergang ausführt, die ausgesandte Strahlung von dem Atomsystem selbst aber sogleich wieder absorbiert wird und *dies* die beobachtete Aufspaltung bewirkt, so ist das Endergebnis dasselbe wie bei einem strahlungslosen Quantenübergang. Die Annahme gesonderter Vorgänge der letzteren Art wäre also überflüssig.

Wenn man näher zusieht, so zeigt sich aber, daß auch diese Auffassung ihre großen Schwierigkeiten besitzt. Zunächst ist an ihr mißlich, daß sie die Existenz eines Strahlungsvorganges postulieren muß, welcher vollständig innerhalb des Atomsystems verläuft und daher *prinzipiell unbeobachtbar* ist. Auch *vor* der Heisenbergschen Quantenmechanik ist daher gelegentlich schon betont worden[1]), daß man hier mit Strahlungsvorgängen operieren müßte, bei welchen alle Kennzeichen *wirklicher*, d. h. beobachtbarer Strahlungsvorgänge abwesend wären — was offenbar wenig sinnvoll ist. Zumindest aber wird man von dieser Auffassung verlangen müssen, daß die von ihr angenommene Strahlung nicht ausschließlich lichtelektrisch wirkt, sondern auch neben den lichtelektrisch abgelösten Korpuskularstrahlen selbständig nachweisbar ist. Während dies nun sowohl für die strahlungslosen Röntgenvorgänge wie auch — im allgemeinen — für die radioaktiven „sekundären" β-Linienspektren zutrifft, liegt bei der „primären" β-Emission nicht mehr als eine unsichere Möglichkeit für eine solche Strahlung vor[2]), bei den α-Strahlen aber fehlt dafür jeder Anhaltspunkt. Will

1) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 25. S. 265. 1924, § 2.

2) Wie bereits Ztschr. f. Phys. 10. S. 275. 1922 hervorgehoben worden ist, wäre es bei den β-Strahlern denkbar, daß zwischen dem Normalzustand des zerfallenden Atoms und dem seines Folgeproduktes ein direkter Quantenübergang möglich ist, bei welchem das fragliche Kernelektron zum äußersten Hülleelektron wird. Da es sich hier um einen Übergang zwischen zwei diskreten scharfen Quantenzuständen handeln würde (was S. Rosseland, Ztschr. f. Phys. 14. S. 173. 1923, § 3 bei seiner vom Verfasser, Ztschr. f. Phys. 25. S. 265. 1924, § 3, zurückgewiesenen Kritik übersehen hatte), müßte es dabei zur Aussendung einer *γ-Linie* kommen, welche durch „innere" Absorption wiederum „sekundäre" β-Linien erzeugen könnte. Man sieht also, daß auch die *primäre* β-Emission von einer γ-Linienstrahlung begleitet sein könnte, aber es ist wohl klar, daß diese β-Emission niemals als Ergebnis einer „inneren" lichtelektrischen Wirkung jener γ-Linienstrahlung aufgefaßt werden könnte. — Wenn es sich bewahrheiten sollte, daß es

man die Hypothese einer „inneren" Strahlungsabsorption dennoch beibehalten, so muß man für die radioaktiven Primärvorgänge eine gesonderte Deutung zulassen, wie das aus verwandten Gründen bereits Rosseland vorgeschlagen hat. Auch dann aber müßte wenigstens noch nachgewiesen werden können, daß bei der „inneren" Absorption die gewöhnlichen Absorptionsgesetze maßgebend sind. Ist dies nicht der Fall — wie im Nachfolgenden eingehendst belegt werden wird — so müßte offenbar eine individuelle Kopplung des in dem Atomsystem stattfindenden *fiktiven* Emissions- und Absorptionsvorganges angenommen werden, welche mit dem Aufgeben der ganzen Vorstellung von der „inneren" Strahlungsabsorption so gut wie gleichbedeutend ist.

§ 3. Um über den letzterwähnten Fragepunkt Aufschluß zu erhalten, müssen die experimentellen Erfahrungen über das Zahlenverhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlungsbedingte und zugeordnete strahlungslose Elementarvorgänge einer näheren Prüfung unterzogen werden. Wenn E den Energiebetrag bedeutet, den ein angeregtes abgeschlossenes Atomsystem bei einem Übergang zwischen zwei „scharfen" Quantenzuständen spontan abzugeben vermag, so gilt für den strahlungsbedingten Elementarprozeß nach der Bohrschen Frequenzbedingung

$$E = h\nu. \tag{1}$$

Bezeichnet A die Ablösungsenergie irgendeines Systembestandteiles und ist E zumindest größer als der kleinste unter den zur Auswahl stehenden A, so kann dieser Systembestandteil bei „innerer" Absorption der Frequenz ν abgetrennt und als Korpuskular„strahl" von der Energie

$$E_s = E - A \tag{2}$$

ausgestoßen werden. Setzt man für A der Reihe nach die Ablösungsarbeiten K, L_{I}, L_{II}, L_{III}, M_{I} ... der Hülleelektronen

---

β-Strahler *ohne ein primäres kontinuierliches β-Spektrum* gibt, würde der geschilderte Quantenübergang anscheinend die einzige Möglichkeit zu einer Deutung des stattgefundenen radioaktiven Zerfalles darbieten. Nach L. F. Curtiss, Phys. Rev. 27. S. 257. 1926 könnte dies beim RaD zutreffen; in Unkenntnis der obigen älteren Betrachtungen wird eine verwandte Deutungsmöglichkeit hier selbständig erörtert.

eines Atoms, so umfassen die Beziehungen (1) und (2) den von Rosseland namhaft gemachten Zusammenhang zwischen Röntgenlinien und („tertiären", „quaternären", ...) Röntgen-Elektronenstrahlen[1]) in der gleichen Weise wie jenen zwischen einem γ-Linienspektrum und seinen zugehörigen „sekundären" β-Strahlen, der durch die bekannten grundlegenden Untersuchungen von Ellis und Meitner sichergestellt worden ist. Im erstgenannten Falle bedeutet ν in (1) die Frequenz einer Röntgenlinie, im zweiten eine γ-Frequenz. Dadurch, daß der Anfangszustand der Atomsysteme für den Vorgang (1) der gleiche ist wie für den Vorgang (2) ist klar, daß sie auch die Anregungsvorgänge gemeinsam haben, welche jenen Anfangszustand herstellen. Zur Bestimmung der relativen Häufigkeit der beiden Arten von Elementarprozessen kann man daher entweder diese selbst zählen oder aber die Anregungsprozesse in Verbindung mit der Ausbeute an Elementarvorgängen (1) oder (2). Das Verhältnis der strahlungslosen Elementarprozesse zur Gesamtzahl aller Vorgänge (1) und (2) liefert dann den hypothetischen „inneren" Absorptionskoeffizienten a^* der Eigenstrahlung von der Frequenz ν.

A. Im Gebiete der Röntgenstrahlung sind beide erwähnten Methoden zur Bestimmung von a^* anwendbar, da man den Anregungsvorgang beherrscht. Für K-Strahlung, d. h. im wesentlichen für K_α, haben zuerst Kossel und Bothe $1 - a^*$ aus älteren Ionisationsmessungen von Sadler und Barkla ermittelt.[2]) In einer soeben erschienenen Untersuchung von Balderston wird die gleiche Größe auf Grund eigener, vermutlich genauerer Messungen neu bestimmt.[3]) Auger hingegen hat sich, gleichfalls erst kürzlich, einer von Ionisations-

1) Siehe die Eperimentaluntersuchungen von M. de Broglie, Journ. d. Phys. (6) 2. S. 265. 1921; C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A. 104. S. 1. 1923; P. Auger, Journ. d. Phys. (6) 6. S. 205. 1925; C. R. 182. S. 773, 1215. 1926, ferner den Nachweis „tertiärer" Strahlen in radioaktiven β-Strahlspektren bei C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. A. 101. S. 3. 1922; C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. A. 105. S. 165. 1924; D. H. Black, Proc. Roy. Soc. A. 109. S. 166. 1925; Proc. Cambr. Phil. Soc. 22 S. 838. 1925.

2) W. Kossel, Ztschr. f. Phys. 19. S. 133. 1923; W. Bothe, Phys. Ztschr. 26. S. 410. 473. 1925.

3) M. Balderston, Phys. Rev. 27. S. 696. 1926.

messungen völlig unabhängigen Methode bedient; er photographiert die Bahnspuren von sekundären und „tertiären" Röntgenelektronen im Wilsonapparat und zählt ab, wie oft eine Sekundärspur von einer „Tertiär"spur am gleichen Atom begleitet ist.[1])

Sämtliche von den genannten Autoren ermittelten α^*-Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Element . . .	A	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Kr	Mo	Ag	Xe
Ordnungszahl Z	18	24	26	27	28	29	30	35	36	42	47	54
α^* in % nach:												
Kossel	—	77	68	61	—	58	49	—	—	—	—	—
Bothe	—	75—80	—	—	—	45	—	50	—	—	7	—
Balderston . .	—	—	67	—	61	56,5	50	—	—	17	25	—
Balderston korr.	—	—	68	—	63	56,5	54	—	—	27	30	—
Auger	9[illegible]	—	—	—	—	—	—	—	49	—	—	30

Die Verträglichkeit der aus den Ionisationsmessungen gefolgerten Daten mit den durch direkte Zählung von Auger ermittelten darf in Anbetracht der bei den ersteren vorliegenden Meß- und Rechengenauigkeiten wohl als eine überraschend günstige bezeichnet werden. Man darf daher annehmen, daß die Zahlen mehr als eine bloße Größenordnung liefern — wie Kossel vorsichtigerweise seine Ergebnisse ursprünglich bewertet hat. Es ist darum vorläufig auch davon abgesehen worden, eine kürzlich von Bothe als erforderlich bezeichnete Korrektur der Sadlerschen und damit der Kosselschen Ergebnisse vorzunehmen, eine Korrektur, auf welcher der auffallend niedrige Cu-Wert von Bothe beruht.[2]) Ebenso wie dieser muß wohl auch der von Bothe nach Barkla und Dallas[3]) angegebene Ag-Wert als unverbindlich angesehen werden, dessen Deutung durch die genannten Forscher uns überdies als fragwürdig erscheint. Bei den ursprünglichen Angaben von Balderston fallen die Werte für Mo und Ag ebenfalls aus der Reihe der anderen heraus, doch ist die Veranlassung dafür aus Balderstons Diagrammen unmittelbar abzulesen. Balderston bestimmt auf Grund seiner Messungen das Verhältnis Φ der Energie der von seinen Strahlern emittierten K-Strahlung zu jener der von ihnen absorbierten Röntgenstrahlung für verschiedene Wellenlängen λ; um auf Lichtquanten um-

1) P. Auger, C. R. 182. S. 773. 1215. 1926.

2) W. Bothe, Ztschr. f. Phys. 37. S. 547. 1926; S. 557, Anm. 1. — Vgl. seither auch W. Bothe, Absorption und Zerstreuung von Röntgenstrahlen, in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XXIII, Kap. 3, Ziff. 43. Die dort in Tab. 19, S. 374 nach den korrigierten Sadlerschen Daten berechneten α^*-Werte sind durchwegs kleiner als die der obigen Zusammenstellung; die ebenfalls angeführten, von Bothe aus Messungen von Bragg und Porter ermittelten Werte hingegen, zeigen damit eine befriedigende Übereinstimmung. (Zusatz bei der Korrektur.)

3) C. G. Barkla und A. E. M. Dallas, Phil. Mag. 47. S. 1. 1924.

zurechnen wird dann Φ gegen λ aufgetragen und die Meßpunkte werden durch gerade Linien ausgeglichen. Der Φ-Wert für λ_{K_α} des betreffenden Strahlermaterials liefert dann unmittelbar $1 - a^*$ als Ordinate des betreffenden Geradenpunktes. Die Geradendarstellung erweist sich ohne weiteres als möglich, doch gehen die Geraden bei günstigstem Ausgleich der Meßpunkte nur bei Zn, Cu, Ni und Fe angenähert durch den Ursprung des λ, Φ-Diagramms wie es natürlich sein sollte, nicht aber für Ag und Mo. Um dies in wenigstens provisorischer Weise zu berichtigen, ist versucht worden, die ausgleichenden Geraden so zu legen, daß sie unter allen Umständen durch den Ursprung gehen. Wie sich zeigt, ist das bei allen Elementen bis auf Mo ohne Zwang ausführbar; die so erhaltenen Zahlen sind in die vierte Zeile der Tabelle aufgenommen und fügen sich den von Auger gefundenen, am besten gesicherten a^*-Werten noch vollkommener an als die unkorrigierten, von Balderston gegebenen Daten. Für die weiteren Schlüsse sollen daher die beiden letzten Zeilen der Tabelle zugrundegelegt werden, wobei allerdings der Mo-Wert ausgeschaltet und auch der Ag-Wert noch als ziemlich unsicher angesehen werden muß.

Nach der vorstehenden Diskussion des experimentellen Materials kann der Gang von a^* mit der Ordnungszahl Z durch die in der folgenden Tabelle angegebene, monoton absinkende Zahlenfolge wiedergegeben werden. Versucht man hierfür eine formelmäßige Darstellung aufzufinden, so zeigt sich, daß a^* für $18 \leqq Z \leqq 54$ praktisch verkehrt proportional der Ordnungszahl abnimmt. Die mit

$$a^* = \frac{16{,}2}{Z - 1} \tag{3}$$

berechneten Größen a^* sind des Vergleiches halber ebenfalls in die Tabelle eingetragen, woraus man die Güte der wohl innerhalb der Meßfehlergrenze zutreffenden Wiedergabe der Beobachtungen entnehmen kann:

	A	Fe	Ni	Cu	Zn	Kr	Ag	Xe
Z	18	26	28	29	30	36	47	54
$a^*_{\text{beob.}}$	0,93	0,68	0,63	0,565	0,54	0,49	0,30	0,30
$a^*_{\text{ber.}}$	0,95	0,65	0,60	0,58	0,56	0,46	0,35	0,30$_5$
$a^*_{\text{beob.}} - a^*_{\text{ber.}}$	−0,02	+0,03	+0,03	−0,015	−0,02	+0,03	−0,05	−0,00$_5$

Da ν_{K_α} nach Moseley bekanntlich mit $(Z-1)^2$ proportional ist, gilt an Stelle von (3) auch $a^* \cdot \sqrt{\nu_{K_\alpha}} = \text{const}$. Wegen $a^* \leqq 1$ ist (3) aber sicherlich nur für $Z \leqq 16$ brauchbar; wie

a^* jenseits dieser Schranke verläuft, kann wegen des Fehlens jeglicher Messungen in diesem Gebiete nicht einmal vermutungsweise angegeben werden.

Wenn die Hypothese einer „inneren" Absorption der Röntgenstrahlung im emittierenden Atom zutreffend wäre, müßte zumindest die Abhängigkeit des gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten a der in Betracht kommenden Strahlung von der Ordnungszahl mit jener von a^* übereinstimmen. Für Strahlung, welche weicher ist als die K-Absorptionskante, ist nun bekanntlich[1]) a proportional mit Z^k/ν^3, wobei der Exponent k zwischen 3 und 4 gelegen ist. Setzt man für ν die Frequenz von K_α ein, welche wie eben erwähnt, mit $(Z-1)^2$ proportional ist, so wird

$$a = C \cdot \frac{Z^k}{(Z-1)^6}, \tag{4}$$

was einen viel steileren Abfall ergibt als (3). Es ist demnach schon rein qualitativ unmöglich, in a^* eine Größe wiederzuerkennen, welche mit dem gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlen zusammenhängt.[2]) Überdies ist a numerisch um viele Zehnerpotenzen kleiner als a^*.

B. Im Gebiete der γ-Strahlen beherrscht man den Anregungsvorgang der strahlenden und der strahlungslosen Elementarprozesse insofern, als über den genetischen Zusammenhang der radioaktiven Elemente und ihre Lebensdauern Klarheit vorhanden ist. Aus Schätzungen der Intensität von β-Linien ist a^* für RaB von Ellis und Skinner zu durchschnittlich 0,1 ermittelt worden[3]), ein Wert, den Gurney kürzlich auf Grund sehr sorgfältiger Messungen zu 0,14 verbessert hat.[4]) Diese Ergebnisse, welche nicht mehr als eine *mittlere* Größenordnung für a^* darstellen, befinden sich in

---

1) Vgl. etwa K. A. Wingårdh, Diss. Lund 1923.

2) Wie nachträglich bemerkt wurde, haben einen ähnlichen Vergleich wie oben, bereits M. de Broglie und J. Thibaud, C. R. 180. S. 179. 1925, angestrebt, sind aber auf Grund scheinbar unzureichender experimenteller Unterlagen zu einem qualitativ andersartigen Ergebnisse als (3) gelangt.

3) C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. A. 105. S. 185. 1924.

4) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. A. 109. S. 540. 1925.

guter Übereinstimmung mit jenen Werten, welche im Bereiche der radioaktiven Elemente ($Z > 81$) für strahlungslose Röntgenelektronenstrahlen erwartet werden müßten; die empirische Beziehung (3) liefert hier rund 0,2, also in der Tat die gleiche Größenordnung.[1]) Geht man aber zu den *einzelnen* γ- und β-Linien über, so zeigt sich, daß a^* bei γ-Linien durchaus individuelle Beträge annehmen kann, welche alle möglichen Werte zwischen 0 und 1 umfassen und keine systematische Wellenlängen- bezw. Frequenzabhängigkeit aufweisen. Unter der auch von anderen Seiten vertretenen Voraussetzung, daß die gesamte γ-Emission des Ra D aus der einzigen γ-Linie $\lambda = 264$ XE. besteht, folgert Gray, daß hier für diese Wellenlänge $a^* = 0{,}67$ ist[2]), somit mehr als das Dreifache der bisher genannten Zahlen. Ein noch auffallenderes Ergebnis aber verzeichnet Thibaud bei Ra C.[3]) Das Ra C-β-Linienspektrum besteht aus 58 Linien, von welchen aber der größte Teil sehr schwach ist.[4]) Für die intensivsten zusammengehörigen β-Linien liefern (2) und (3) rechnungsmäßig eine Gammalinie von der Wellenlänge $\lambda = 20{,}2$ XE., für die nächststärksten $\gamma = 8{,}66$ XE. Die Frage, ob und mit welcher Intensität diese γ-Linien auch wirklich vorhanden sind, kann nur so geprüft werden, daß man mittels der γ-Strahlung die Korpuskularspektren beliebiger, allenfalls isotoper Sekundärstrahler erzeugt und im Magnetfeld auf ihre Intensitätsverhältnisse prüft. Thibaud fand nun, daß $\lambda = 20{,}2$ XE. an Pb, Pt, U zahlreiche Sekundärelektronen auslöst, $\lambda = 8{,}66$ XE. hingegen auch nach stundenlanger Exposition *unwirksam* bleibt, obwohl die aus viel schwächeren β-Linien berechneten γ-Linien mit $\lambda = 9{,}90$ XE. und $\lambda = 6{,}94$ XE. Sekundärelektronen hervorbringen. Wie man sieht, ist die rechnungsmäßig erschlossene γ-Linie $\lambda = 8{,}66$ XE. (praktisch)

---

1) Aus den photographischen Intensitätsverhältnissen zwischen den homogenen β-Strahlgruppen radioaktiver Elemente, schließt L. Meitner, Ztschr. f. Phys. 34. S. 816. 1925, daß bei $Z = 83$ bis 88 für K_α a^* von der Größenordnung 0,1 ist, was obige Folgerung auch unabhängig von (3) belegt. (Anm. b. d. Korrektur.)

2) J. A. Gray, Nature 115. S. 13. S. 86. 1925.

3) J. Thibaud, Journ. de Phys. 6. S. 334. 1925; vgl. auch Thèse, Paris 1925. S. 61 ff.

4) C. D. Ellis, Proc. Cambr. Phil. Soc. 21. S. 369. 1922.

überhaupt nicht vorhanden[1]), oder anders ausgedrückt, für sie ist bei Ra C $a^* = 1$! Dieser Fall scheint daher besonders dazu geeignet zu sein, die Hypothese von einer „inneren" Absorption zu widerlegen, denn da hier überhaupt keine γ-Strahlung der fraglichen Wellenlänge gefunden wird, kann man ihr auch keine „inneren" Absorptionsvorgänge zuschreiben.[2])

Nach Ahmad und Stoner ist die gewöhnliche Absorption der γ-Strahlung von Ra B + C denselben Gesetzen unterworfen wie die Röntgenstrahlung, und dies gilt offenbar für jede beliebige γ-Strahlung. Für die oben genannte γ-Linie des Ra D beispielsweise beträgt der normale Absorptionskoeffizient $a \sim 3 \cdot 10^{-21}$ gegenüber $a^* = 0{,}67$.[3]) Die strahlungslosen Korpuskularvorgänge können hier also ebenso wie im Röntgengebiete auch aus rein numerischen Gründen *nicht* auf „innere" Absorptionen zurückgeführt werden. Während dort wenigstens

---

1) Damit erledigt sich anscheinend auch die zwischen J. A. Gray, Nature 115. S. 13. 86. 1925 und D. Skobeltzyn, Nature 116. S. 207. 1925 diskutierte Streitfrage, nach den Beziehungen zwischen der „effektiven" γ-Wellenlänge von Ra C und dem β-Linienspektrum. Da $\lambda = 8{,}66$ XE. *nicht vorhanden* ist, scheint im wesentlichen $\lambda = 20{,}2$ XE. die „effektive" Wellenlänge des Ra C allein zu bestimmen, wie es auch den bekannten Ergebnissen von Ahmad und Stoner entspricht.

2) Etwas ganz ähnliches scheint bei der noch sehr ungeklärten „D-Gruppe" im Ra B-β-Spektrum vorzuliegen, welche C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. A. 105. S. 165. 1924, vermessen haben. Während die β-Linien das Vorhandensein mindestens zweier γ-Frequenzen γ_1 und γ_2 anzuzeigen scheinen, erweist sich γ_1 für einen Pb-Sekundärstrahler völlig unwirksam, neben γ_2 scheint aber die Mitwirkung mindestens einer weiteren γ-Frequenz γ_3 für das Pb-Korpuskularspektrum unabweislich zu sein. Wenn diese Vermutungen zuträfen, wäre $a^*(\gamma_1) = 1$, $a^*(\gamma_3) = 0$, was neuerlich gegen die Strahlungshypothese sprechen würde. Daß weder γ_1 noch γ_3 unter den von E. Rutherford und E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. 27. S. 854. 1914; 28. S. 263. 1914, direkt bestimmten γ-Linien vorkommt, braucht nicht als eine Widerlegung dieser orientierenden Schlüsse aufgefaßt zu werden, da auch γ_2 unter ihnen nicht auftritt, obgleich das Pb-Korpuskularspektrum sein Vorhandensein außer Zweifel zu setzen scheint.

3) Eine andere Illustration für den hier durch die Größen a und a^* gefaßten Gegensatz zwischen gewöhnlicher und „innerer" Absorption wird am β-Spektrum des MsTh 2 von M. de Broglie und J. Thibaud, C. R. 180. S. 179. 1925, angegeben.

eine Gesetzmäßigkeit für den Verlauf von a^* angegeben werden konnte, scheint dies bei den radioaktiven Korpuskularvorgängen — zumindest für den gegenwärtigen Stand des Wissens — unmöglich. Man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man ersteres mit den bekannten einfachen Gesetzen der Röntgenquantenübergänge, letzteres aber mit den sicherlich viel verwickelteren Eigenschaften der Quantenprozesse in den Atomkernen in Verbindung bringt. Da die sekundären β-Strahlen genau so wie die „tertiären" Röntgenelektronen aus den Elektronenhüllen stammen, scheint das kaum anders verständlich als durch die Vorstellung, *daß Kerne und Elektronenhüllen einheitliche Quantengebilde sind*[1]), von deren Übergangsprozessen die angeführten *individuellen* Werte der a^*-Koeffizienten Zeugnis ablegen.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß man mit der Hypothese einer „inneren" Strahlungsabsorption nicht einmal auf dem beschränkten Gebiete der „tertiären" Röntgenelektronen und der „sekundären" β-Linienspektren durchkommt. Im Gegensatz zur Annahme selbständiger strahlungsloser Quantenprozesse (§ 1) liefert sie zwar *endliche Übergangswahrscheinlichkeiten* für Korpuskularemissionen, aber jedenfalls nur solche von viel zu kleiner Größenordnung.

§ 4. Nachdem beide verstehend besprochenen Mechanismen zur Deutung der „strahlungslosen" Korpuskularemissionen als prinzipiell unzulänglich bezeichnet werden müssen, weil sie zu geringe Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben, ist es klar, daß *dieser* Punkt es sein muß, von dem eine Neubehandlung des Problemes auszugehen hat. Wenn man wie in § 1 den inversen Grenzfall eines „Stoßes 1. Art" betrachtet und fordert, daß er mit hinreichend großer endlicher Wahrscheinlichkeit zu einer dauerhaften Vereinigung der Stoßteilnehmer führt, so kann das wegen der Erhaltungssätze ohne eine fundamentale Neuerung nur bei der Zulassung von *Strahlungs*prozessen möglich sein, welche in ihrer Gesamtheit ein *kontinuierliches* Spektrum hervorbringen. Dieser Ausweg erscheint auf den ersten Blick geradezu trivial; er ist es aber keineswegs in dem Maße als man glauben möchte, wenn man bedenkt, daß der Gegenprozeß wegen seines

1) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 10. S. 275. 1922; 25. S. 265. 1924.

spontanen Charakters jedenfalls nur mit einer *Abgabe* von Strahlungsenergie verbunden sein kann, so daß der eben besprochene Bindungsvorgang bei genauer Entsprechung unter Strahlungs*absorption* vor sich gehen muß. Ein derartiger Bindungsprozeß würde also nur unter dem *Zwang eines Strahlungsfeldes* möglich sein[1]) — in vollem *Gegensatz* zu dem gewohnten *spontanen* strahlungsbedingten Anlagerungsvorgängen etwa eines Elektrons an ein positiv geladenes Atomion. Während die gewöhnlichen *Anlagerungs*spektra der Atomphysik kontinuierliche *Emissions*spektra sind, wird hier erwartet, *daß die spontane Korpuskularemission prinzipiell von kontinuierlichen Emissionsspektren begleitet wird*, was zur Folge hat, daß die spontane Korpuskularemission selbst prinzipiell kein „Linienspektrum" bildet, sondern auch ein „kontinuierliches" Spektrum darstellen muß.

Daß der vorstehend beschriebene Mechanismus der spontanen Korpuskularemission nicht von allem Anfang an in Betracht gezogen worden ist, hat seinen Grund zum Teil in mangelhafter Unterscheidung der möglichen Arten von Anlagerungsvorgängen, vor allem aber in der numerischen Schärfe mit welcher sich die Energiebilanzen bei α-Strahlen, „sekundären" β-Linien und „tertiären" Röntgenelektronen als „strahlungslos" zu erweisen schienen. Überdies hat man seinerzeit geglaubt, dies auch auf die primären β-Strahlen ausdehnen zu dürfen[2]), womit eine völlige Gleichartigkeit der Energieverhältnisse bei allen spontanen Korpuskularemissionen gewährleistet zu sein schien. Die Existenz echter, spontan ausgestrahlter kontinuierlicher β- und γ-Strahlspektra ist zwar schon seit langem, insbesondere von Rutherford und seiner Schule aus experimentellen Gründen angenommen und verfochten worden, doch ist ein weitgehend einwandfreier experimenteller Nachweis für derartige β-Spektra erst kürzlich von Gurney erbracht worden.[3]) Übrigens zeigen die „sekundären"

1) Daß hierzu auch schon relativ langwellige Strahlung hinreichend sein könnte, ist für die Frage nach der Bildungsmöglichkeit der Atomkerne im Innern verschieden temperierter Sterne von besonderem Interesse.

2) L. Meitner, Ztschr. f. Phys. 9. S. 131. 145. 1922.

3) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. A. 109. S. 540. 1925 (Zählung der β-Teilchen von Ra B und Ra C). Vgl. auch eine analoge Unter-

β-Linien sowie jene der Korpuskularspektra („tertiäre" Röntgenelektronen) regelmäßig eine Verbreiterung gegen die langsameren Strahlen zu, welche einen allmählichen Intensitätsabfall besitzt und daher als ein verhältnismäßig rasch abklingendes kontinuierliches Spektrum aufgefaßt werden kann, dessen Entstehung nicht ausschließlich auf sekundäre Ursachen zurückgeführt werden muß. Mit dem Hinweis auf die Geringfügigkeit jener Verbreiterung der β- und Korpuskularspektrallinien ist zugleich gesagt, daß der in *diesen* Fällen emittierte Betrag an Strahlungsenergie im allgemeinen sehr klein sein wird, so daß diese Prozesse wenigstens *praktisch* als „strahlungslos" gelten können. Ähnliches darf, wie sogleich belegt werden wird, von der α-Strahlenemission angenommen werden.

Wie man sieht, hat es sich nunmehr ganz von selbst herausgestellt, daß sämtliche bekannten spontanen Korpuskularemissionsvorgänge unter dem gleichen Gesichtspunkt zusammengefaßt werden können. Es scheint daher überflüssig, Röntgenelektronen und β-Linien auf Grund der Absorptionshypothese zu deuten und demzufolge für die primären α- und β-Strahlen einen gesonderten Emissionsmechanismus anzunehmen. Eine Annahme der letzteren Art wurde von Rosseland eingeführt, indem er postuliert, daß ein zu jeder spontanen Ausstrahlung unfähiges Gebilde unter Umständen eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit für strahlungslose Korpuskularemissionen besitzen könne. Er setzt demgemäß voraus, daß die primären α- und β-Teilchen den Atomkern mit definierter Geschwindigkeit verlassen. Ist das sich entfernende Teilchen einmal dem stark inhomogenen Kraftfelde des Kernes ausgesetzt, dann folgt aber aus der klassischen Elektrodynamik das Einsetzen einer für α-Teilchen fast unmerklichen, für β-Teilchen aber sehr beträchtlichen Ausstrahlung, deren quantentheoretisches Äquivalent nach dem Korrespondenzprinzip in dem Auftreten eines kontinuierlichen γ-Spektrums gesucht werden muß. Die so von Rosseland gegebene Deutung kontinuierlicher γ- (und

---

suchung des Ra E-β Spektrums von K. Emeléus, Proc. Cambr. Phil. Soc. 22. S. 400. 1924. Daß aber nicht sämtliche kontinuierlichen β-Spektra primären Ursprungs sein können, hat L. Meitner, Ztschr. f. Phys. 34. S. 807. 1925 überzeugend nachgewiesen.

β-)-Spektra[1]) unterscheidet sich von der obigen Auffassung offenbar nur hinsichtlich der Beschränkung auf die radioaktiven Primärvorgänge, sowie der entbehrlichen Zwischenschaltung prinzipiell unbeobachtbarer strahlungsloser Kernquantenübergänge von rätselhafter Häufigkeit. Wenn man die letzteren fortläßt, gilt die von Rosseland gegebene Abschätzung des klassisch ausgestrahlten Energiebetrages qualitativ jedenfalls auch für die nun zugrundegelegten Elementarprozesse der spontanen, mit „kontinuierlicher" Ausstrahlung verbundenen Korpuskularemission. In gleicher Weise erscheint die Beschränkung auf radioaktive Primärvorgänge unverbindlich. Für das klassisch-korrespondenzmäßige Bestehen einer kontinuierlichen Ausstrahlung ist allein wesentlich; daß das ausgestoßene Teilchen ebenso wie das Atomsystem nach der Ausstoßung *geladen* ist und eine „unperiodische" Relativbewegung vorliegt. Offenbar ist beides auch im Falle der β-Linien und der Röntgenelektronen erfüllt und hier nur mit geringfügiger Ausstrahlung verknüpft, wie es der Erfahrung entspricht. Man sieht nun auch, wieso es kommt, daß Moleküle, deren Anregungsenergie die Dissoziationsarbeit übersteigt, eines *spontanen* Zerfalles *in die Atome* nicht fähig sind. Erst wenn die Anregungsenergie die Trennungsarbeit in den *Ionen* übertrifft, wäre ein spontaner Zerfall denkbar; einstweilen aber scheinen keine experimentellen Erfahrungen vorzuliegen, welche eine Prüfung dieser Folgerung zulassen könnten.

§ 5. Die im Vorstehenden gegebene neue Auffassung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie die anscheinend „strahlungslosen" spontanen Quantenübergänge abgeschlossener Atomsysteme als *prinzipiell strahlungsbedingte Prozesse* erkennt, ihnen jedoch die Besonderheit zuspricht, gegenüber den gesamten vorkommenden Energieumsätzen im allgemeinen als *„strahlungsarm"* angesehen werden zu dürfen. Die Notwendigkeit einer derartigen Auffassung drängt sich auch ganz allgemein auf, wenn man nach der korrespondenzmäßigen oder quantenmechanischen Bedeutung hypothetischer *echter* strahlungsloser Spontanprozesse fragt. Da alle Spontanprozesse *klassisch-elektrodynamischer* abgeschlossener Gebilde notwendig von Energie*ausstrahlung* begleitet sind, läßt das Korrespondenzprinzip

1) S. Rosseland, a. a. O., § 2.

echte strahlungslose Quantenvorgänge überhaupt nicht zu, außer wenn man besondere *Zusatzpostulate* einführt. Im Rahmen der älteren halbklassischen Quantentheorie war dies noch einigermaßen ausführbar und tatsächlich hat man vorübergehend geglaubt, in einigen Fällen nicht ohne solche Zusatzbedingungen auskommen zu können.[1]) Innerhalb der Schrödingerschen Wellenmechanik oder der mit ihr gleichbedeutenden Heisenbergschen Quantenmechanik sind jedoch derartige Zusatzbedingungen ausgeschlossen. Demnach müßte man entweder das Bestehen prinzipiell strahlungsloser Spontanprozesse als eine unlösbare Schwierigkeit für die Quantenmechanik ansehen, oder aber die prinzipielle Strahlungslosigkeit solcher Vorgänge zugunsten der oben gefolgerten „Strahlungsarmut" anzweifeln.

Wenn man die in Rede stehenden spontanen korpuskularen Emissionsprozesse als „strahlungsarme" Elementarvorgänge auffaßt, so müssen die in § 3 näher diskutierten empirischen Übergangswahrscheinlichkeiten wenigstens prinzipiell genau so nach den von Schrödinger und Heisenberg entwickelten Methoden ermittelbar sein, wie jene für beliebige andere Strahlungsprozesse. Von den Übergangswahrscheinlichkeiten der jetzt als „strahlungsarm" geltenden Elementarvorgänge kann man behaupten, daß sie — im Sinne der halbklassischen Quantentheorie ausgedrückt — sowohl von den diskret verteilten „Anfangszuständen", als von den in kontinuierlicher Menge vorhandenen „Endzuständen" der strahlenden Gebilde abhängen müssen.[2]) Der Einfluß der ersteren

1) Man denke etwa an die von Kramers gegebene Behandlung der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum („Abschneiden" des unendlich ausgedehnten klassischen Bremsspektrums bei der kurzwelligen Quantengrenzfrequenz) oder an die von Hund vorgeschlagene Deutung des Ramsauereffektes, welche auf einem ähnlichen Gedanken beruht.

2) Bekanntlich ist von der Schrödinger-Heisenbergschen Theorie die längst vermutete prinzipielle Gleichwertigkeit der abgeschlossenen *und der unabgeschlossenen* Quantenzustände eines Atomsystems endgültig festgestellt worden. Die vorgeschlagene Neuerung der „strahlungsarmen" Elementarvorgänge vermag darauf insofern einen besonderen Nachdruck zu legen, als sie mit Rücksicht auf die Gegenprozesse dem Atomsystem *auch in seinen unabgeschlossenen Quantenzuständen für endliche Spektralbereiche ein einheitliches, endliches Absorptionsvermögen zuschreiben muß.* (Anmerkung bei der Korrektur.)

ist es offenbar vor allem, welcher sich in der empirischen Beziehung (3) für die Häufigkeit der „tertiären" Röntgenelektronen ausspricht. Sucht man aus den a^*-Koeffizienten „sekundärer" β-Strahllinien ebenfalls auf diesen Einfluß der Anfangszustände zurückzuschließen, so folgen aus dem durchaus individuellen Verhalten dieser Größen *individuell verschiedener Anfangszustände*, welche offenbar nur den Atomkernen zugeschrieben werden können. Damit ist der am Ende von § 3 aus dem Verhalten der a^* gezogene Schluß auf ein prinzipiell untrennbares quantenhaftes Zusammenwirken von Kern und Elektronenhülle auf strengerer Grundlage wiederholt.

Zusammenfassung

Im Vorstehenden wird zunächst gezeigt, daß prinzipiell strahlungslose korpuskulare Emissionsprozesse im Sinne der üblichen Schlußweisen *keine endliche Wahrscheinlichkeit* besitzen können.

Die nur beschränkter Anwendung fähige Hypothese einer „inneren" Strahlungsabsorption führt zu endlichen Übergangswahrscheinlichkeiten; diese sind aber nicht nur numerisch um Größenordnungen *zu gering*, sondern weisen auch einen ganz *anderen qualitativen Gang* auf als die Absorptionskoeffizienten.

Die Ablehnung beider Auffassungen legt eine dritte nahe, welche sämtliche bekannten Arten von spontanen korpuskularen Emissionsprozessen als *„strahlungsarme"* Quantenvorgänge einheitlich zu beschreiben ermöglicht. Sie kommt auf die Feststellung hinaus, daß *abgeschlossene* Atomsysteme unter geeigneten Bedingungen auch der *spontanen Ausstrahlung kontinuierlicher Spektra* fähig sind. Die mit einer derartigen Ausstrahlung verknüpften korpuskularen Emissionsvorgänge können demnach mit den strahlungslosen Stößen 2. Art nach Klein und Rosseland *nicht* in Verbindung gebracht werden.

Wien, Universität, II. Physikal. Institut, 12. Juli 1926.

(Eingegangen 17. Juli 1926.)

4. *Die spezifische Wärme von Wolfram, Bor, Borstickstoff und Berylliumoxyd; von A. Magnus und H. Danz*

Die im folgenden beschriebenen Versuche und die dazu nötigen Eichversuche wurden mit dem großen Kupferkalorimeter ausgeführt, das in früheren Veröffentlichungen[1]) bereits ausführlich beschrieben worden ist. Das Kalorimeter wurde jedoch vor der Aufnahme der eigentlichen Messungen einem Umbau unterzogen, der den Zweck hatte, den bei der alten Form störenden Einfluß wechselnder Zimmertemperatur weitgehend auszuschalten.

A. Umbau des Apparates

Aus den Versuchen von Magnus und Hodler[2]) geht hervor, daß sich jeder Wechsel der Zimmertemperatur sofort in einem geänderten Temperaturgang der als thermisches Gegengewicht dienenden großen Wassermenge äußert, in der sich die äußeren Lötstellen der Thermosäule (50 Thermoelemente Kupfer–Konstantan) befinden. Um diesen Temperatureinfluß auszuschalten, schien es zweckmäßig, die äußeren Lötstellen erstens durch doppelwandige Vakuumisoliergefäße zu schützen und zweitens die Wärmekapazität innerhalb der Schutzgefäße so groß zu machen, daß die trotz des Wärmeschutzes eindringenden Wärmemengen nur einen sehr geringen Einfluß auf die Temperatur der Lötstellen äußern können.

Deshalb wurden bei dem Umbau die äußeren Lötstellen auf vier rings um das Kalorimeter angeordnete Messingblöcke verteilt, in diese isoliert versenkt, und die Blöcke — je 5 kg schwere Messingrundstangen mit einer Länge von 33 cm und einem Durchmesser von 5 cm — mit doppelwandigen Isolier-

1) A. Magnus. Ann. d. Phys. 48. S. 193. 1915; 70. S. 303. 1923.
2) A. Hodler, Ann. d. Phys. 80. S. 808. 1926.

gefäßen umgeben. Der Temperaturgang des Kalorimeters wird also jetzt nur noch durch den geringen Wärmeeinfluß von oben her in die Isoliergefäße bedingt. Wird die Wassertemperatur möglichst konstant gehalten, so ist ihr Einfluß auf die nahezu gleich temperierten 5 Metallblöcke so gering, daß der Gang verschwindend klein und sicher konstant wird.

Im übrigen ist an der Apparatur keine grundsätzliche Veränderung eingetreten. In der Zeichnung Fig. 1 sind bei (*M*) die Messingblöcke und bei (*K*) der Kalorimeterblock in ihren Größenverhältnissen ersichtlich. Über den Blöcken befindet sich die Messingplatte (*P*) statt einer früher verwandten Holzplatte. Unter (M_1) sind die Messingblöcke befestigt und bei (H_1) ist ein Deckel, der ein Loch zum Durchführen des den Einwurf vermittelnden Kupferrohres (*Cu*) hat. Die 50 Thermoelemente gehen vom Kupferblock nach oben durch (L_1) über die Messingplatte gleichmäßig verteilt nach den vier Messingblöcken, in die sie nach erneuter Durchsetzung der Platte bei (L_2) an der Stelle (*B*) befestigt sind. Auf sorgfältige Isolation der ganzen Thermosäule wurde geachtet. Die die Messingblöcke und den Kupferblock umgebenden Isoliergefäße (*D*) sind in einer am Boden mit Blei ausgegossenen Blechumhüllung (*U*) in das Wasser des Holzkastens eingebracht. Die Temperatur der Messingblöcke wird durch besondere Kupfer–Konstantanthermoelemente, deren kalte Lötstellen (*A*) sich durch Glas isoliert im Wasser befinden, bestimmt.

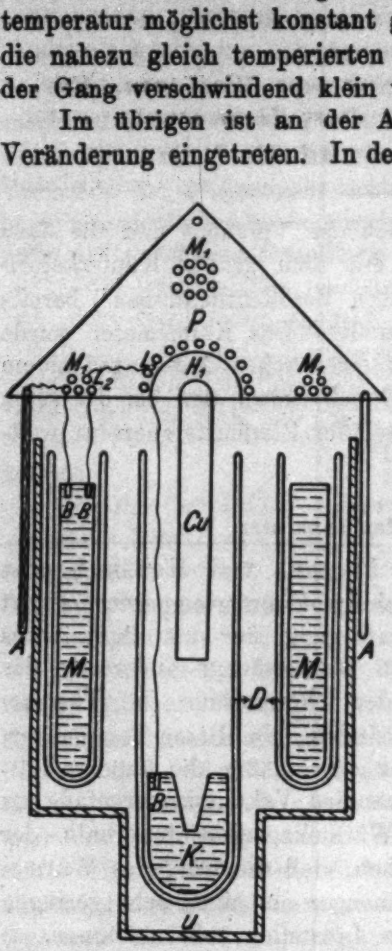


Fig. 1. Aufriß und Grundriß

Es soll gleich vorweg genommen werden, daß sich der so vollzogene Umbau bestens bewährt hat. Der jetzt gemessene Gang stellt nur noch die Veränderung der Temperatur des Kalorimeters dar, der von der Wassertemperatur nahezu unabhängig ist. Aus Tab. 1 geht hervor, daß sich die 4 Messingblöcke während der Dauer des Versuches nicht wesentlich in ihrer Temperatur verändern. Unter t ist die Wassertemperatur, unter Δt-beob. die absichtlich hervorgerufene Erhöhung oder Erniedrigung der Wassertemperatur, abgelesen am Quecksilberthermometer, unter Δe die Zu- oder Abnahme der Thermokraft der vier hintereinander geschalteten Thermoelemente, die zur Temperaturmessung zwischen dem Wasser und den Messingblöcken dienen, unter Δt-ber. die daraus sich ergebende Temperaturdifferenz angegeben. Aus der Gleichheit von Δt-beob. und Δt-ber. ergibt sich, daß sich nur die Temperatur des Wassers verändert hat, die Messingblöcke also davon nicht beeinflußt worden sind.

Tabelle 1

t	Δe	Δt-ber.	Δt-beob.
20,619	3,1	0,019	0,019
20,219	2,4	015	016
16,318	5,8	036	037
16,417	5,2	032	033
16,820	11,1	069	070
20,843	12,1	076	074

B. Eichversuche

1. Bestimmung des Wasserwertes

Nach dem Umbau wurde zunächst der Wasserwert des Kalorimeters kontrolliert. Es war zu erwarten, daß er sich nicht verändert hatte, denn die Kapazität des eigentlichen Kalorimeters konnte durch den Umbau kaum berührt worden sein. Der Einfachheit halber soll sie im folgenden durch die Anzahl Mikrovolt ausgedrückt werden, die durch Zuführung einer Kalorie in das Kalorimeter als Spannungsänderung der großen Thermosäule erhalten wird. Wie schon früher (a. a. O.) beschrieben, wurden diese Versuche so ausgeführt, daß ein mit

m g Wasser gefülltes Feinsilbergefäß in einem mit einem Strom von Wasserdampf umgebenen Kupferrohr auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzt und dann in das Kalorimeter fallen gelassen wurde.

Die Ausrechnung des Effektes erfolgt nach dem von Magnus (a. a. O.) angegebenen Extrapolationsverfahren. Es zeigte sich, daß die Bestimmung des Wasserwertes nicht immer zu brauchbaren Werten führte, denn außer dem Wasserwerte von etwa 0,9050, der mit dem von Magnus und Hodler (a. a. O.) angegebenen identisch ist, wurde bei einigen Versuchen ein niedrigerer Wert erhalten. Als Ursache dieser Unstimmigkeit wurde eine ungleichmäßige Erwärmung des Wassergefäßes vermutet, zu deren Prüfung ein Thermoelement verwandt wurde. Die eine Lötstelle dieses Kupfer–Konstantanelementes befand sich am unteren Ende des im Kupferrohr erhitzten Gefäßes, die andere am oberen Teil. Selbst nach etwa vierstündigem Durchleiten von Wasserdampf wurden bei einigen Versuchen immer noch Thermokräfte bis zu 60 Mikrovolt erhalten. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz von 1,5°, um die die untere Lötstelle kälter war als die obere. Zwecks besseren Wärmeausgleiches von oben nach unten, sowie nach innen, wurde ein neues Gefäß nach den Maßen des bisher verwandten hergestellt. Es besaß eine größere Wandstärke und ein die ganze Höhe des Gefäßes ausfüllendes Kreuz aus Silberblech. Es wog infolgedessen fast das Dreifache wie das früher verwandte. Die Eichwerte für das leere Gefäß zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

t_1	t_2	e	$\frac{e}{t_1 - t_2}$
99,871	20,459	312,9	3,9407
100,063	20,032	316,4	3,9533
100,093	19,981	316,4	3,9493
			3,9480

Der Mittelwert 3,9480 ist mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,0037 (etwa 1 Promille) behaftet. Das Ergebnis der Wassereichversuche gibt Tab. 3 wieder.

Tabelle 3

m	t_1	t_2	e	$\frac{e'}{m(t_1 - t_2)}$
13,5518	100,140	20,603	1289,4	0,9050
13,7050	100,213	20,854	1295,8	9034
13,7050	99,941	21,075	1289,5	9049
13,7050	99,810	20,873	1289,7	9042
13,5518	100,110	20,499	1290,4	9050
				0,9045

Der Mittelwert der Wasserwerte beträgt 0,9045 mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,0003. Er zeigt also eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die vor dem Umbau des Apparates erhalten wurden.

2. Eichung des leeren Platin-Iridiumgefäßes

Als Fallgefäß wurde wie bisher zur Aufnahme der zu messenden Substanzen ein Platin-Iridiumgefäß verwandt. Da es im Laufe der Untersuchungen repariert werden mußte, und dabei an Gewicht verlor, mußte es nachgeeicht werden. Es wurde der Effekt festgestellt, den es bei den einzelnen Temperaturen unseres Meßbereiches im Kalorimeter hervorruft. Die Versuchsergebnisse mit dem schwereren Gefäße zeigt Tab. 4.

Tabelle 4

t_1	t_2	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ beob.	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ ber.
462,5	16,84	0,5135	0,5165
493,8	15,92	5223	5181
495,6	17,22	5205	5182
504,6	16,51	5203	5186
702,0	15,91	5289	5288
705,5	15,52	5281	5290
712,3	16,10	5294	5293
714,7	15,77	5296	5294
869,4	15,27	5370	5374
894,8	15,23	5389	5387
904,8	15,35	5375	5392
905,4	15,57	5389	5392

Gewicht des Gefäßes 16,8133 g

Es sind unter $\frac{e}{t_1 - t_2}$ beob. die beobachteten Eichwerte und unter $\frac{e}{t_1 - t_2}$ ber. die nach Gleichung:

$$\frac{e}{t_1 - t_2} \text{ ber.} = 0{,}4927 + 0{,}51 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

berechneten Werte angegeben. Da sich die Eichwerte durch eine gerade Linie darstellen lassen, können wie annehmen, daß beim Einwurf des Gefäßes auf dem Wege zum Kalorimeter kein merkbarer Wärmeverlust eintritt.

Die Messungen mit dem reparierten Gefäß lieferten das in Tab. 5 verzeichnete Ergebnis. Die Werte lassen sich mit $\frac{e}{t_1 - t_2}$ ber. $= 0{,}4555 + 0{,}50 \cdot 10^{-4} \cdot t$ darstellen. Ein Vergleich der Formeln für beide Gefäße zeigt — das merkwürdige, auch von Magnus und Hodler schon beobachtete Ergebnis —, daß die Temperaturkoeffizienten fast gleich sind und zwischen den Gewichten und den absoluten Gliedern der Gleichungen ein fast konstantes Verhältnis besteht.

Tabelle 5

t_1	t_2	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ beob.	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ ber.
499,4	18,92	0,4831	0,4805
500,2	18,47	4812	4805
698,9	19,14	4902	4904
701,1	18,92	4907	4906
900,4	19,39	4989	5005
900,8	18,60	4998	5005

Gewicht des Gefäßes 15,8006 g

3. Eichung des Silbergefäßes

Da auch Messungen von 100° an vorgenommen werden sollten, mußte man mit Substanzmengen arbeiten, die größer als die bei hohen Temperaturen verwandten waren, weil der Gesamteffekt beim Einwurfe zur Vermeidung von Fehlern nicht zu klein werden darf. Zum Einführen der Substanz wurde bei diesen Versuchen ein 9 cm langes Silbergefäß von konischer Form und etwa 20 ccm Inhalt verwandt, wie es schon Magnus (a. a. O.) beschrieben hat. Dieses Gefäß lieferte die in Tab. 6 aufgenommenen Werte.

Tabelle 6

t_1	t_2	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ beob.
151,3	21,87	2,1715
152,5	21,84	2,1758
248,9	22,00	2,1921
250,2	21,94	2,1914
343,3	22,20	2,2252
344,0	22,01	2,2219

Die für die späteren Messungen benötigten Kapazitätswerte bei dazwischen liegenden Temperaturen wurden durch graphische Interpolation gewonnen.

4. Eichung des Nickel-Konstantanthermoelementes

Zu den Versuchen von 100—350° wurde ein anderes empfindlicheres Thermoelement zur Messung der Temperatur des Gefäßes im Ofen verwandt. Das Platin–Rhodiumthermoelement ist in diesem Bereiche zur genauen Messung nicht geeignet, weil es eine zu geringe Thermokraft liefert. Als passend wurde ein Nickel–Konstantanelement gefunden und bei drei Punkten des Bereiches geeicht. Es ergab sich:

Tabelle 7

1. Wassersiedepunkt	$e = 2{,}028$	Siedetemperatur	99,59°
2. Zinn, Abkühlungskurve, Haltepunkt	$e = 5{,}310$	Schmelzpunkt	231,8°
3. Blei, „ „	$e = 8{,}375$	„	326,9°

Die Gleichung $t = 52{,}74 \cdot e - 1{,}839 \cdot e^2 + 0{,}02417 \cdot e^3$ stellt den Verlauf der Eichkurve dar und dient zur Berechnung der Temperaturen.

C. Messungen

1. Wolfram

Im Bereiche tiefer Temperaturen ist die spezifische Wärme von Wolfram bisher von Dewar[1]), von Lange[2]), sowie von Nordmeyer u. A. L. Bernoulli[3]) gemessen. Bei höheren

1) I. Dewar, Proc. Roy. Soc. (A.) 89. S. 158. 1913.
2) F. Lange, Ztschr. phys. Chem. 110. S. 343. 1924.
3) P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, Verh. d. D. Phys. Ges. 9. S. 175. 1907.

Temperaturen sind von Grodspeed u. E. F. Smith[1]), Defacqz u. Guichard[2]), von Pirani[3]), Corbino[4]), Worthing[5]) und Smith u. Bigler[6]) nach verschiedenen, teilweise elektrischen Methoden, Messungen ausgeführt, auf die noch eingegangen werden soll.

Bei unseren Messungen zeigte sich als störender Einfluß, daß das verwandte Wolframpulver beim Erhitzen sich schwach oxydiert, da es uns nicht möglich war, die Substanz unter Luftabschluß vorzuheizen. Bei dem großen Unterschiede der Atomgewichte von Wolfram und Sauerstoff mußten dadurch völlig unreproduzierbare Werte auftreten. Da aber nach der Mischungsregel eine wachsende Oxydation eine dem Sauerstoffgehalte proportionale Zunahme der Wärmekapazität des oxydierten Materials bedingt, wenn eine Reihe von Messungen bei derselben Temperatur mit derselben Substanz vorgenommen werden, so wurden bei den zu messenden Temperaturen gewöhnlich 3—4 Messungen mit verschiedenem Oxydgehalt vorgenommen. Zum ersten Versuche wurde im allgemeinen reines Material verwandt und durch Wägen vor und nach dem Versuche die Zunahme an Sauerstoff bestimmt. Da bei den weiteren 2—3 Versuchen jedesmal die Oxydation und der gemessene Effekt größer wurden, konnte man die Zunahme des Effektes pro Gewichtseinheit Sauerstoff für jede Temperatur bestimmen und auf reines Wolfram zurückrechnen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte ließen sich reproduzieren und stellen die spezifische Wärme für reines oxydfreies Wolfram dar. Das von Merck-Darmstadt bezogene „Wolfram metall. puriss. für Glühlampenfabrikation" enthält etwa 99 Proz. Wolfram und 0,5 Proz. Eisen mit Alkalien.

In Tab. 8 ist unter Q die Wärmemenge angegeben, die bei einer Abkühlung von 1 g Substanz von t_1 bis t_2 frei wird.

---

1) A. W. Grodspeed u. E. F. Smith, Ztschr. anorg. Chem. 8. S. 207. 1895.

2) E. Defacqz u. M. Guichard, Ann. chim. phys. (7) 24. S. 139. 1901.

3) M. v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. S. 1046. 1912.

4) M. Corbino, Phys. Ztschr. 11. S. 413. 1910 und 13. S. 875. 1912.

5) A. G. Worthing, Bull. Nela Res. Lab. 1. S. 349. 1922.

6) K. K. Smith u. P. W. Bigler, Phys. Rev. 19. S. 268. 1922.

Durch Extrapolation wurde bei t_2 (Zimmertemperatur) die mittlere spezifische Wärme zu $cp = 0{,}03695$ gefunden und mit diesem Werte Q_0 d, h. die von 1 g abgegebene Wärmemenge bei einer Abkühlung von t_1 auf 0^0 ermittelt. Diese Werte von Q_0, die nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen sind, lassen sich durch die Gleichung

$$Q_0 = 0{,}036851 \cdot t + 0{,}028464 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$$

mit einem mittleren Fehler von 0,1 Proz. darstellen. Durch Differenzieren erhalten wir die wahre spezifische Wärme:

$$\frac{d\,Q_0}{d\,t} = cp = 0{,}036851 + 0{,}056928 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

Mit dem Atomgewicht von Wolfram (184,0) multipliziert, erhalten wir die Atomwärme:

$$Cp = 6{,}7807 + 0{,}0010475 \cdot t.$$

Tabelle 8

t_1	t_2	Q	Q_0 beob.	Q_0 ber.	$\Delta\, Q_0$
401,5	17,7	14,608	15,262	15,255	0,007
450,5	15,3	16,640	17,205	17,179	026
500,3	17,7	18,503	19,157	19,150	007
550,8	15,4	20,578	21,147	21,161	− 014
600,4	17,8	22,524	23,182	23,151	031
650,0	20,2	24,406	25,152	25,156	− 004
701,1	17,8	26,595	27,253	27,235	018
749,9	17,7	28,563	29,217	29,235	− 018
801,2	16,9	30,765	31,389	31,352	037
850,6	16,0	32,897	33,488	33,405	083
899,9	15,8	34,898	35,482	35,467	015

2. Bor

Bei den bisher vorliegenden Messungen an Bor ist zu beachten, daß meist mit einem Materiale gearbeitet wurde, welches aus Verbindungen mit Kohlenstoff und Aluminium bestand. Mit reinstem Materiale dürfte Koref[1]) seine Bestimmungen bei − 190,4 und 0^0 ausgeführt haben. (Bor amorph, rein, Kahlbaum). Eine weitere Messungsserie bei tiefen Temperaturen stammt von Dewar.[2]) H. F. Weber[3]),

1) F. Koref, Ann. d. Phys. **36**. S. 49. 1911.
2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. (A.) **89**. S. 158. 1913.
3) H. F. Weber, Pogg. Ann. **154**. S. 367 u. 553. 1875.

Mixter u. Dana[1]) und Moissan u. Gautier[2]) haben kristallisiertes Material verwandt, welches heutzutage[3]) als boraluminiumhaltig oder als ein Borcarbid angesprochen wird.

Unsere Messungen wurden mit „Bor amorph" von Merck-Darmstadt mit etwa 97 Proz. reinem Bor ausgeführt. Die restlichen 3 Proz. verteilen sich auf Borsäureanhydrit und Borstickstoff. Stickstoff und Sauerstoff als geringe Mitbestandteile des Materials können keinen großen Fehler verursachen, da sich die Atomgewichte nicht sehr unterscheiden. Außerdem wurde wieder das bei Wolfram beschriebene Extrapolationsverfahren bei den höchsten Temperaturen verwandt, da dort schon eine merkbare Oxydation und Nitridbildung auftritt. Im Gegensatze zu Wolfram wurden die Werte aufeinanderfolgender Messungen von Bor bei derselben Temperatur kleiner, da die Atomgewichte von Stickstoff und Sauerstoff größer sind, als das von Bor. Die Versuche wurden bei Bor von 100° an aufwärts ausgeführt. Im Bereiche von 100—400° wurde ein 50 cm langer Kupferrohrofen und das bei den Eichversuchen erwähnte Silbergefäß mit dem Nickel–Konstantanthermoelement benutzt. Ähnlich wie bei Wolfram wurde Q_0, der Wärmeinhalt eines Grammatoms ermittelt, indem der für Zimmertemperatur berechnete Wert der mittleren Atomwärme $Cp = 2{,}5400$ mit t_2 multipliziert und zu Q addiert wurde. Q_0, welches sich auf eine Abkühlung von t_1 auf 0° bezieht, wird dargestellt durch:

$$Q_0 = 2{,}3658 \cdot t + 3{,}9540 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 - 1{,}6341 \cdot 10^{-6} \cdot t^3.$$

Durch Differentiation erhalten wir die wahre Atomwärme bei konstantem Drucke:

$$\frac{dQ_0}{dt} = Cp = 2{,}3658 + 7{,}9080 \cdot 10^{-3} \cdot t - 4{,}9023 \cdot 10^{-6} \cdot t^2.$$

In Tab. 9 sind die Ergebnisse von Bor angegeben.

---

1) Mixter u. Dana, Lieb. Ann. **169**. S. 388. 1873.

2) H. Moissan u. H. Gautier, Compt. rend. **116**. S. 924. 1893 u. Ann. chim. phys. **17**. S. 568. 1896. (7).

3) W. Hampe, Lieb. Ann. **183**. S. 75. 1876 und F. Wöhler und St. Claire Deville, Compt. rend. **64**. S. 19.

Tabelle 9

t_1	t_2	Q	Q_0 beob.	Q_0 ber.	ΔQ_0
101,3	21,8	221,86	277,21	278,52	− 1,31
151,8	20,9	389,98	443,08	444,52	− 1,44
205,0	22,1	579,40	635,50	637,07	− 1,57
255,5	21,7	771,48	826,58	835,34	− 8,76
298,4	21,8	958,54	1013,9	1014,6	− 0,7
299,2	20,4	967,32	1019,1	1018,1	1,0
344,1	21,9	1162,9	1218,6	1215,7	2,9
402,7	17,2	1431,7	1475,4	1486,7	− 11,3
402,7	17,3	1428,2	1472,2	1486,7	− 14,5
450,4	16,6	1670,1	1712,3	1718,3	− 6,0
501,9	17,9	1929,3	1974,8	1976,9	− 2,1
500,9	18,0	1926,5	1974,3	1971,7	2,6
550,8	17,6	2191,5	2236,3	2229,6	6,7
602,0	19,0	2437,7	2486,0	2500,7	− 14,7
598,7	20,5	2441,4	2493,5	2483,2	10,3
650,5	17,6	2729,6	2774,4	2762,3	12,1
702,3	21,1	3001,6	3055,2	3045,6	9,6
701,2	20,7	2994,9	3047,5	3039,6	7,9
751,4	16,6	3295,5	3337,7	3316,9	20,8
802,7	20,0	3553,9	3604,7	3601,6	3,1
798,9	21,4	3531,3	3585,7	3580,5	5,2
850,9	17,2	3830,2	3873,9	3869,1	4,8
900,4	21,3	4069,5	4123,6	4143,4	− 19,8
900,6	21,6	4076,6	4131,4	4144,0	− 12,6

3. Borstickstoff

Hr. Dr. Koref von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung hatte die Güte, uns reines Material zur Verfügung zu stellen. Über Borstickstoff sind uns keine Bestimmungen der spezifischen Wärme bekannt. Unsere Versuche wurden im Gebiete von 400° bis 900° ausgeführt. Gegen Erhitzen im Ofen zeigte sich Borstickstoff völlig unempfindlich. Er besitzt schwach hygroskopische Eigenschaften. Die Temperaturen unter t_2 liegen ziemlich nahe um die mittlere Temperatur von 22,0°. Da weder Messungen in diesem Gebiete vorliegen, noch die eigenen eine Extrapolation auf dieses Gebiet erlauben, wurden alle auf die Temperatur von 22,0° als untere Grenze zurückgeführt. Der Wärmeinhalt eines halben Mols Q_{22} wird somit dargestellt durch:

$$Q_{22} = 2{,}5153\,(t - 22) + 3{,}1548 \cdot 10^{-3}(t - 22)^2 - 1{,}0962 \cdot 10^{-6}(t - 22)^3 .$$

Die nach dieser Gleichung berechneten mittleren Molekular-

wärmen geben den Verlauf der beobachteten Werte auf 0,1 Proz. genau wieder. Als wahre Molekularwärme erhalten wir:

$$\frac{dQ}{dt} = Cp = 2{,}5153 + 6{,}3096 \cdot 10^{-3}(t - 22) - 3{,}2885 \cdot 10^{-6}(t - 22)^2 .$$

In Tab. 10 sind die Beobachtungen wiedergegeben.

Tabelle 10

t_1	t_2	Q_{22} beob.	Q_{22} ber.	ΔQ_{22}
399,2	22,2	1337,4	1337,9	— 0,5
399,8	21,9	1342,0	1342,1	— 0,1
450,8	21,9	1577,0	1572,6	4,4
500,2	22,2	1805,6	1803,4	2,2
500,9	21,9	1807,8	1808,2	— 0,4
550,6	21,2	2051,7	2053,1	— 1,4
598,8	22,5	2291,1	2287,5	3,6
600,4	21,2	2306,7	2302,3	4,4
650,7	21,2	2560,1	2560,1	0,0
700,0	22,6	2809,9	2810,8	— 0,9
701,3	20,9	2818,1	2826,6	— 8,5
750,0	22,1	3076,5	3079,6	— 3,1
798,4	22,8	3339,4	3337,2	2,2
799,6	22,1	3342,1	3347,5	— 5,4
851,1	22,2	3627,4	3628,2	— 0,8
900,2	22,9	3903,1	3894,6	8,5
900,6	22,3	3900,3	3900,1	0,2

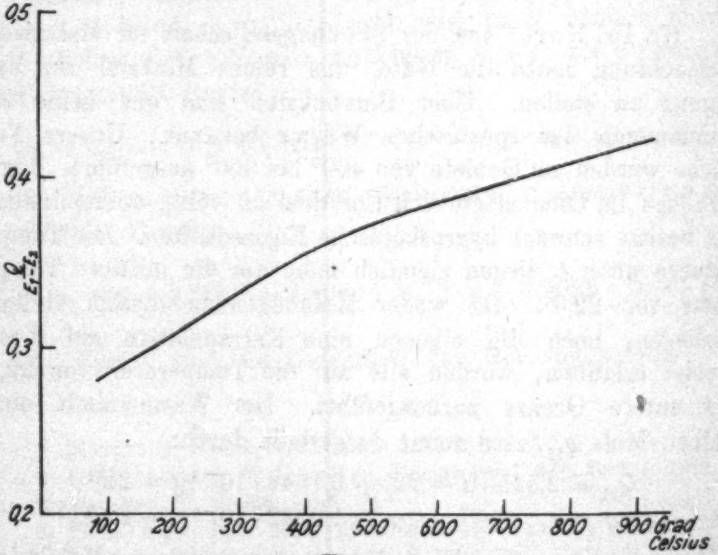


Fig. 2

4. Berylliumoxyd

Über diese Substanz liegen Messungen von Günther[1]) bei Temperaturen um — 190° vor. Unser Material, mit dem wir Versuche von 100° an ausgeführt haben, war „Beryllium oxydatum anhydricum puriss." von Merck-Darmstadt. Es zeigte ebenfalls wie Borstickstoff schwach hygroskopische Eigenschaften. Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse (Fig. 2) ergibt zwei nahezu gerade Linien, die bei etwa 400° einen abgeflachten stumpfen Winkel bilden. Dieser Verlauf der spezifischen Wärme läßt sich schwer durch eine Gleichung von der üblichen Form darstellen. Tab. 11 gibt nur die Beobachtungen wieder für 1 g der Substanz. Unter $\frac{Q}{t_1 - t_2}$ ist die mittlere spezifische Wärme zwischen t_1 und t_2

Tabelle 11

t_1	t_2	Q beob.	$\frac{Q}{t_1 - t_2}$ beob.
101,6	20,6	22,732	0,28063
100,8	21,7	22,193	0,28057
157,6	21,2	39,906	0,29257
203,1	21,8	55,369	0,30539
203,9	20,6	56,069	0,30589
253,1	21,7	73,284	0,31670
298,7	20,8	91,550	0,32944
348,3	22,2	111,40	0,34162
400,5	22,0	133,66	0,35321
402,2	20,8	134,52	0,35270
451,0	20,7	155,96	0,36243
500,9	21,3	178,49	0,37216
501,0	22,1	178,07	0,37184
551,1	22,2	199,90	0,37796
601,5	21,9	222,39	0,38369
602,3	21,1	223,19	0,38401
652,0	21,9	245,34	0,38937
700,4	21,5	268,24	0,39511
702,0	20,9	269,64	0,39588
751,3	21,4	292,46	0,40069
800,3	21,9	316,41	0,40649
801,3	21,9	316,88	0,40656
850,6	20,7	340,30	0,41116
849,3	21,8	340,84	0,41189
902,1	20,8	367,73	0,41725
901,0	20,9	367,88	0,41800
899,2	22,0	366,67	0,41799

1) P. Günther, Ann. d. Phys. 51. S. 828. 1916.

angegeben. In erster Annäherung wird die Molekularwärme Cp dargestellt durch:

$$\frac{dQ}{dt} = Cp = 3{,}0890 + 7{,}4640 \cdot 10^{-3} \cdot t - 4{,}7859 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 .$$

D. Theoretischer Teil

1. Wolfram

Zur Berechnung von Cv ziehen wir von Cp den von Grüneisen[1]) gefundenen Ausdruck $\frac{\alpha^2 V T}{\varkappa}$ ab. Es bedeuten α der kubische Ausdehnungskoeffizient, V das Atomvolumen und $\varkappa$ die kubische Kompressibilität. Für den linearen Ausdehnungskoeffizienten $\beta = \frac{\alpha}{3}$ liegen uns die von Worthing[2]) festgestellten Werte für den Bereich von 300 bis 2700° absolute Temperatur vor.

$$\beta = 4{,}44 \cdot 10^{-6} + 4{,}5 \cdot 10^{-11}(T - 300) + 2{,}20 \cdot 10^{-13}(T - 300)^2.$$

Über die Kompressibilität sind Messungen von Bridgman[3]) vorhanden mit dem Resultate von

$$\varkappa = -\frac{1}{v}\frac{dv}{dp} = 2{,}93 \cdot 10^{-7}\ \frac{\text{cm}^3}{\text{kg}} \quad \text{für Drucke bis} \quad \frac{12000\ \text{kg}}{\text{cm}^3} .$$

Das Molekularvolumen beträgt $V = 184{,}0/18{,}7 = 9{,}840$, wenn wir die Dichte nach Debye[4]) zu 18,7 annehmen. Tab. 12 gibt die daraus berechneten Werte für Cv wieder.

Tabelle 12

t	Cp	Cv
400	7,199	7,092
450	7,252	7,137
500	7,304	7,180
550	7,357	7,222
600	7,409	7,264
650	7,461	7,305
700	7,515	7,347
750	7,566	7,387
800	7,620	7,429
850	7,671	7,467
900	7,724	7,506

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26. S. 401. 1908.
2) A. G. Worthing, Bull. Nela Res. Lab. 1. S. 338. 1922.
3) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Amer. 8. S. 361. 1922.
4) P. Debye, Phys. Ztschr. 18. S. 483. 1917.

Bei der Betrachtung der Werte für Cv ist auffallend, daß sie den theoretischen Wert von $3R$ so erheblich überschreiten. Auch die schon erwähnten Messungen von v. Pirani und den übrigen Autoren führen zu Werten, die abnorm hoch sind. Es seien z. B. kurz angegeben:

Nordmeyer u. A. L. Bernoulli,	Meßbereich:	− 185 bis	+ 20°	$Cp = 6{,}57$
Defacqz u. Guichard,	„	15 „	423°	„ $= 6{,}90$
v. Pirani,	„		1000°	„ $= 6{,}6$
Corbino,	„	800 „	2000°	$Cv = 7{,}8$
Smith u. Bigler,	„	2095 „	2212°	$Cp = 8{,}75$ [1])

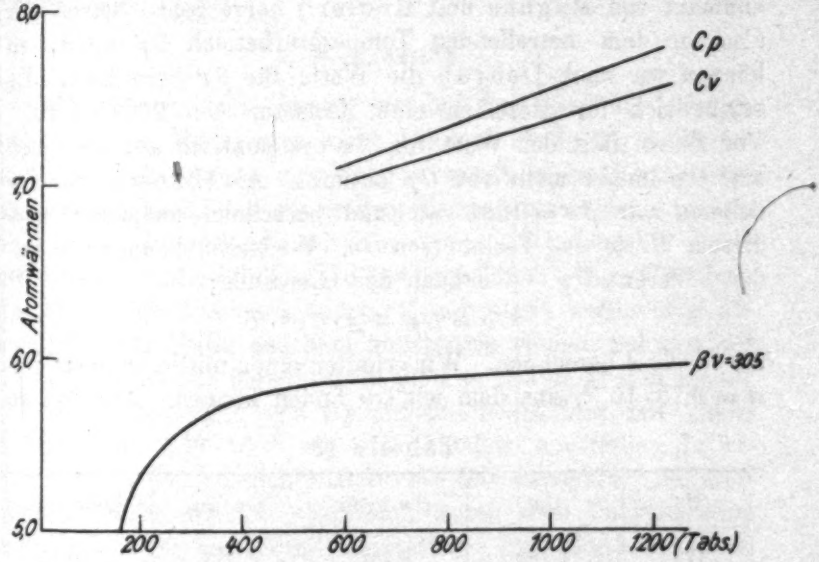


Fig. 3

In Fig. 3 ist außer unserer Cp- und Cv-Kurve noch die Cv-Kurve nach Debye wiedergegeben, die aus $\beta\nu = 305$ nach Lange[2]) aus dessen Messungen bei tiefen Temperaturen berechnet ist. Die Diskrepanz ist außerordentlich groß. Eine Deutung hierfür nach Born-Brody[3]) ist nicht möglich, da die geradlinige Extrapolation zum absoluten Nullpunkt auf $Cv = 6{,}4$ anstatt auf $3R = 5{,}955$ führt.

1) Von Gaehr bezweifelt. Phys. Rev. 20. S. 375. 1923.

2) F. Lange, Ztschr. phys. Chem. 110. S. 343. 1924.

3) M. Born und E. Brody, Ztschr. f. Phys. 6. S. 132. 1911 und 8. S. 205. 1922.

2. Bohr

Bei Bor können wir Cv nicht aus der Gleichung von Grüneisen berechnen, da Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität zahlenmäßig nicht bekannt sind. Wir können uns jedoch über den Verlauf der Cv-Kurve orientieren, wenn wir folgende Betrachtung anstellen. Eine merkliche Differenz von Cp und Cv läßt sich erst feststellen, wenn die stark ansteigende Cp-Kurve anfängt flacher zu verlaufen, wie dies aus den Werten für Graphit von Magnus[1]) und den Werten für Diamant von Magnus und Hodler[2]) hervorgeht. Setzen wir also in dem betreffenden Temperaturbereich $Cp = Cv$, so können wir nach Debye[3]) die Werte für $\beta\nu$ berechnen. Es ergibt sich für dieselben eine Konstanz von 200 bis 400°. Von da an fällt der Wert von $\beta\nu$ systematisch ab, weil sich hier Cv immer mehr von Cp entfernt. Als Mittelwert für $\beta\nu$ nehmen wir $\beta\nu = 1530$ an und berechnen umgekehrt aus diesem Werte den Verlauf von Cv. Weiterhin können wir aus der Differenz $Cp - Cv$ nach der Gleichung:

$$Cv = Cp - A \cdot Cp^2 \cdot T$$

die Größe A berechnen. Wir erhalten einen mittleren Wert von $A = 0{,}75 \cdot 10^{-5}$, aus dem wir Cv finden können. Aus den so

Tabelle 13

T	Cp	Cv beob.	Cv ber.	Differenz
473	3,782	3,781	3,712	0,019
523	4,067	4,002	4,020	– 018
573	4,294	4,215	4,278	– 063
623	4,509	4,414	4,479	– 065
673	4,756	4,612	4,650	– 038
723	4,934	4,802	4,806	– 004
773	5,101	4,950	4,934	016
823	5,236	5,067	5,037	030
873	5,351	5,164	5,130	034
923	5,437	5,232	5,211	021
973	5,502	5,281	5,280	001
1023	5,542	5,306	5,344	– 038
1073	5,557	5,309	5,396	– 090
1123	5,547	5,288	5,439	– 151
1173	5,514	5,252	5,474	– 222

1) A. Magnus, Ann. d. Phys. 70. S. 324. 1923.
2) A. Hodler, Diss., Frankfurt a. M. 1925.
3) P. Debye, Ann. d. Phys. 39. S. 789. 1912.

bestimmten Cv-Werten rechnen wir $\beta\nu$ aus und finden Werte, die sich im Rahmen unseres Ausgangswertes von $\beta\nu = 1530$ bewegen. Es ist danach wahrscheinlich, daß sich Cv von Bor nach der Gleichung von Debye mit einem einzigen Werte von $\beta\nu$ darstellen läßt. In Tab. 13 sind unter Cv beobachtet die aus A erhaltenen Werte, unter Cv berechnet die mit $\beta\nu = 1530$ berechneten angegeben. Wenn wir übrigens aus den von Koref bestimmten Werten $\beta\nu$ nach Debye berechnen, erhalten wir $\beta\nu = 1550$ in guter Übereinstimmung mit unserem Werte.

3. Borstickstoff

Wir können hier ebenso wie bei Bor, weil die nötigen physikalischen Konstanten nicht bekannt sind, Cv nicht berechnen. Wir können aber seinen annähernden Verlauf bestimmen dadurch, daß wir in dem Temperaturbereiche, in dem noch kein Unterschied zwischen Cp und Cv besteht, beide gleichsetzen und nach Debye $\beta\nu$ berechnen. Der Wert von $\beta\nu$ ist bis 500° nahezu konstant, um dann regelmäßig abzufallen. Als Mittel aus dem konstanten Gebiet nehmen wir $\beta\nu = 1700$ an und berechnen damit Cv. Es zeigt sich wieder, daß durch Reduktion von Cp auf Cv beobachtet mit einem A-Werte von $0{,}46 \cdot 10^{-5}$ ein einigermaßen konstantes $\beta\nu$ erhalten wird, das um den Mittelwert 1700 schwankt. Bei Borstickstoff läßt sich Cv also auch durch eine Debyefunktion mit $\beta\nu = 1700$ annähernd darstellen. Das Ergebnis ist in Tab. 14 zu finden.

Tabelle 14

T	Cp	Cv beob.	Cv ber.	Differenz
673	4,430	4,369	4,423	−0,054
723	4,617	4,546	4,589	− 043
773	4,783	4,702	4,730	− 028
823	4,934	4,842	4,849	− 007
873	5,059	4,956	4,960	− 004
923	5,184	5,070	5,051	019
973	5,281	5,156	5,128	028
1023	5,366	5,230	5,209	021
1073	5,433	5,287	5,271	016
1123	5,486	5,330	5,327	003
1173	5,520	5,356	5,372	− 016

Die hohen βv-Werte bei Bor und Borstickstoff lassen darauf schließen, daß bei beiden Substanzen Kompressibilität, Ausdehnungskoeffizient und Atomvolumen bzw. Molekularvolumen klein sind, und daß die Härte sehr groß ist.

E. Zusammenfassung

1. Das große Kupferkalorimeter von Magnus wurde umgebaut. Der Wasserwert war nach dem Umbau unverändert geblieben.

2. Um die Oxydation beim Vorheizen der zu messenden Körper zu eliminieren, wurde ein Verfahren benutzt, welches gestattet, die gemessenen spezifischen Wärmen auf oxydfreies Material zurückzuführen.

3. Von Wolfram wurde Cv nach der Gleichung von Grüneisen bestimmt und Werte gefunden, die weit über $3R = 5{,}955$ liegen. Eine Deutung dieser Überschreitungen nach Born und Brody ist nicht möglich.

4. Bei Bor und Borstickstoff wurde der wahrscheinlichste Verlauf von Cv durch Anwendung der Debyeschen Gleichung bestimmt.

5. Da bei Berylliumoxyd die gemessene spezifische Wärme einen außergewöhnlichen Verlauf zeigt, wurde nur eine Gleichung gegeben, die Cp in erster Annäherung darstellt.

Dem Japanausschuß der Deutschen Notgemeinschaft sei für die Bereitstellung der zum Umbau des Apparates benötigten nicht unerheblichen Mittel auch an dieser Stelle bestens gedankt. Ebenso sei auch dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und dem chemischen Institut der Universität Tübingen für die weitere freundliche Überlassung der geliehenen Apparate und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für die Überlassung reinen Borstickstoffs gedankt.

Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chemie der Universität.

(Eingegangen 26. Juli 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

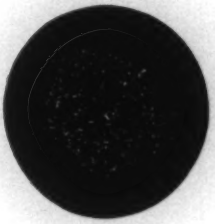


Fig. 1

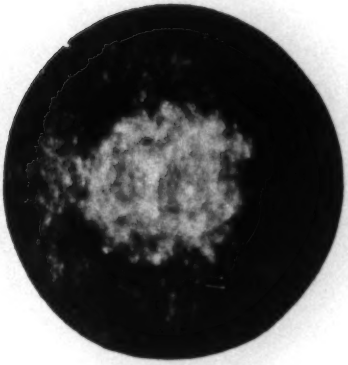


Fig. 2

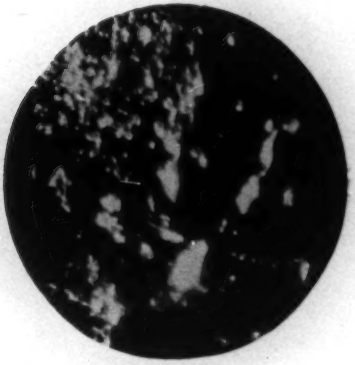


Fig. 3

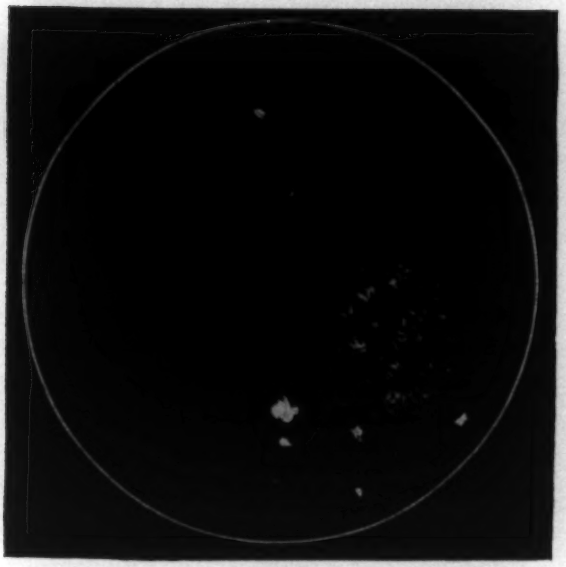


Fig 4

F. Rother

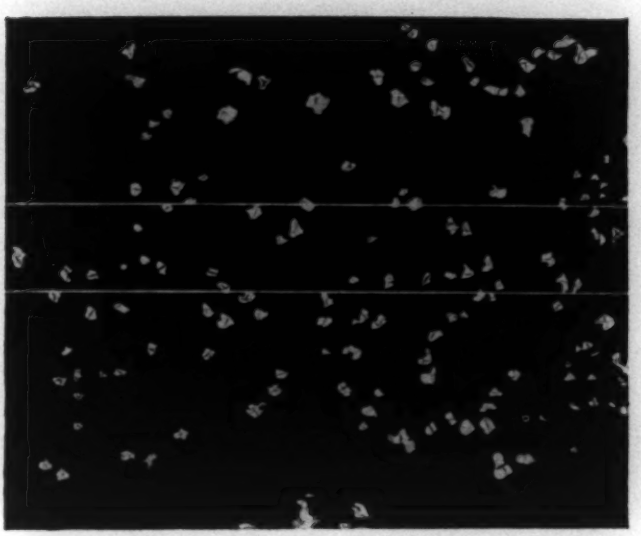


Fig. 5

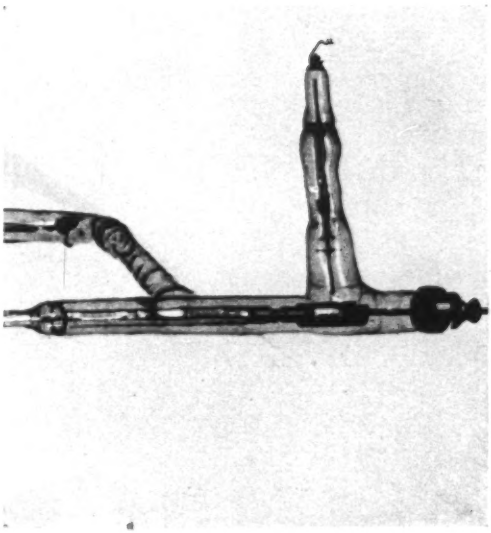


Fig. 7

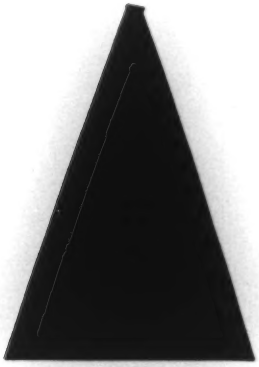


Fig. 11

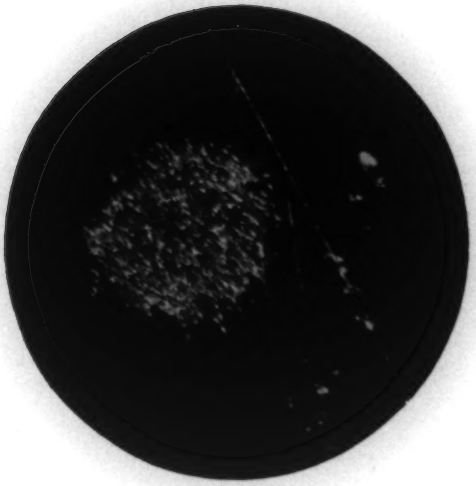


Fig. 12

Inhalt

Seite

1. M. A. Bontsch-Bruewitsch. Die Strahlung der komplizierten rechtpfeiligen Antenne mit gleichbeschaffenen Vibratoren . 425
2. Erich Marx. Reaktionskonstanten, Verweilzeiten, Rekombinationen und Wechselzahlen in Flammengasen und die Schlußfolgerungsmöglichkeiten der Chemiluminiszenz 454
3. Max Neumöffen. Beiträge zur Theorie des kontinuierlichen Anteils der Röntgenstrahlen 493
4. Albrecht Dieterich. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Quarz, Flußspat und Gips . . . 533

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Der geschäftliche Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Hilbersdorf, Kolberger Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den Satz Dritteln für die verschiedenen Zwecke nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls größere Auflagen solcher gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturabzüge an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitige Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in den Manuskript selbst einzuzeichnen). Die die Figuren betreffenden Worte sind möglichst in den Text einzufügen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht im Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe der Namen und Vornamen, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1926 № 21

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Die Strahlung der komplizierten rechtwinkeligen Antennen mit gleichbeschaffenen Vibratoren;*

von M. A. Bontsch-Bruewitsch

I. Der Strahlungswiderstand

a) Als eine komplizierte Antenne wird hier ein Luftdraht bezeichnet, der aus einer Anzahl von Vibratoren und einem System der Leiter besteht, mit deren Hilfe die Energie zugeführt wird. Als „rechtwinkelige" sind vom Verfasser alle Antennen genannt, deren Drähte nur nach drei zueinander senkrechten Richtungen angeordnet sind. Dabei fallen die Achsen der strahlenden Vibratoren mit einer von diesen Richtungen zusammen.

Man kann den Strahlungswiderstand R einer Antenne dieser Art im allgemeinen als Verhältniss der ausgestrahlten Leistung P zum Quadrat der Strömensumme in Bauchstellen von Vibratoren definieren. Im Falle von n gleichbeschaffenen Vibratoren, die durch gleiche Ströme belastet sind, ist dieser Widerstand:

$$R = \frac{P}{(n\,i)^2}. \tag{1}$$

Die Verluste verteilen sich im allgemeinen ungleichmäßig zwischen den einzelnen Vibratoren. Manchmal aber ist es praktisch vorteilhafter mit einem mittleren Werte des Strahlungswiderstandes jedes Vibrators zu tun zu haben, der folgendermaßen bestimmt wird:

$$r = \frac{P}{n\,i^2} = n\,R. \tag{2}$$

Ehe wir zu der vom Antennensystem ausgestrahlten Leistung übergehen, wollen wir folgenden Umstand betonen. Wenn r_0 — der Strahlungswiderstand eines einzelnen isoliert gedachten Vibrators ist und r — der entsprechende Widerstand desselben Vibrators im Falle der Zusammenwirkung mit

anderen Vibratoren der komplizierten Antenne ist, so wird $r_0 \mp r$ solange zwischen den Vibratoren eine gegenseitige Wirkung stattfindet, die neue elektromotorische Kräfte hervorrufen.

Man kann diese elektromotorischen Kräfte ganz unabhängig von der Strahlungsverteilung berechnen und demgemäß ist r ohne Kenntnis der ausgestrahlten Leistung zu bestimmen. Andererseits ist es bei der Bestimmung des Widerstandes nach der ausgestrahlten Leistung notwendig und genügend nur diese Leistung zu finden. Von diesem Standpunkte ist die Verteilung der Strahlung im Raume ganz belanglos. Diese Verteilung kann durch irgendwelche sekundäre Ursachen beliebig verändert werden, der Widerstand der Antenne verändert sich aber nicht, wenn die ausgestrahlte Leistung dieselbe bleibt. Mit anderen Worten der Widerstand bleibt derselbe, solange keine Gegenwirkung seitens eines Systems, das die Verteilung der Strahlung im Raume beeinflußt, auf den Luftleiter ausgeübt wird.

Diese Bemerkung ist wesentlich in Beziehung der Wirkung der Erde, die immer mehr oder weniger die Verteilung der Strahlung der Antenne beeinflußt. Der Einfluß der Erde auf den Strahlungswiderstand kann nur im Falle einer wesentlichen Nähe der Antenne zur Erde merklich werden.

Man nimmt oft bei Berechnung des Strahlungswiderstandes eines Leiters die Erde für einen vollkommenen Leiter an, die Antenne wird dabei als ganz nahe zur Erde gespannt betrachtet.[1]) Das entspricht in keinem Falle der wirklichen Sachlage bei kurzen Wellen, da diesenfalls die Antenne hoch über die Erde aufzuheben zweifellos vorteilhaft ist, und die Erde kann selbst angenähert nicht als ein vollkommener Leiter betrachtet werden.

Man kann diese Fehler vermeiden, indem man die Erde, als einen zur Antenne äußeren Spiegel annimmt, der auf irgendeine Weise angeordnet ist und ein bestimmtes Absorptionsvermögen besitzt. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise ist die Möglichkeit die Widerstandsberechnungen sowie

1) B. van der Pol jun., Jahrb. d. d. T. 13. S. 229. 1919; S. Ballantin, Proc. J. R. E. Dezember 1924. S. 833.

die Analyse der Strahlungsverteilung auf beliebige reelle Fälle anzuwenden.

Bei Berechnung der Leistung nehmen wir erstens an, daß der Luftdraht weit von der Erde entfernt ist. Der Einfluß der Erde wird später eingeführt.

Zur Berechnung wird folgende Methode angewendet:

Stellen wir uns vor, daß eine Anzahl von Dipolen von verschwindenden Dimensionen im Abstand von $^1/_2$ Wellenlänge voneinander im Mittelpunkte einer Kugel angeordnet sind, deren Halbmesser so groß ist, daß man die Dimensionen des Dipolensystems vernachlässigen kann. Die Vibratoren sind der Achse SS_1 entlang verteilt (Fig. 1) und die Achsen von

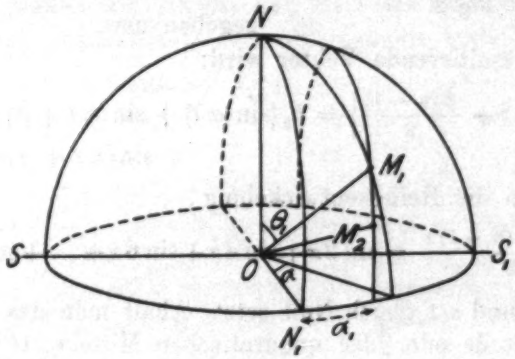


Fig. 1.

Vibratoren sind senkrecht zur Äquatorialebene der Kugel gerichtet. Als Koordinaten eines Punktes M_1 wählen wir den Polaren Abstand Θ zwischen M_1 und N und Azimut α aus, der von der Meridianebene $NN_1 \perp SS_1$ abgezählt wird.

Da der Halbmesser der Kugel sehr groß angenommen ist im Verhältnis zu den Dimensionen des Dipolsystems, so kann man die Geraden, die von verschiedenen Dipolen zu M_1 gerichtet sind als zueinander parallel betrachten.

Es ist angenommen, daß die Schwingungen von Dipolen mit gleicher Phase vor sich gehen und dieselben Momente besitzen. Die Amplitude des magnetischen Vektors, der von jedem Dipol an der Oberfläche der Kugel hervorgerufen wird, sei $h_0 = f(\alpha, \theta)$. Dann wird am Punkte M_1 mit den Koordinaten

α_1, θ_1 die magnetische Komponente des Poyntingschen Vektors vom ersten Dipol:

$$h_0 \sin(\omega t) = f(\theta_1, \alpha_1) \sin \omega t .$$

Die entsprechende Komponente vom zweite Dipole wird

$$h_0 \sin(\omega t + \beta),$$

wo β der Phasenverschiebung entspricht, die wegen des Gangunterschiedes l (Fig. 2) entsteht:

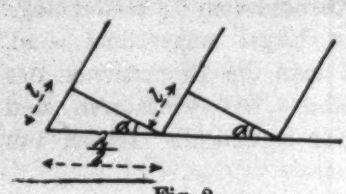


Fig. 2.

$$\beta = \frac{2\pi l}{\lambda}.$$

Dritter Dipol wird

$$h_0 \sin(\omega t + 2\beta)$$

gegeben usw.

Der resultierende Vektor wird:

$$H_0 \sin\left\{\omega t + \frac{\beta(n-1)}{2}\right\} = h_0 \{\sin(\omega t) + \sin(\omega t + \beta) + \ldots + \sin[\omega t + \beta(n-1)]\}.$$

Indem man die Reihenentwickelung

$$\frac{\sin(n x) \cdot \sin(n-1)x}{\sin x} = \sin 2x + \sin 4x + \sin 6x + \ldots + \sin 2x(n-1)$$

anwendet und ωt gleich Null setzt, erhält man das Verhältnis der Amplitude oder der quadratischen Mittelwerte des resultierenden Vektors zur Summe von Amplituden oder von quadratischen Mittelwerten der Komponenten:

$$\frac{H_0}{h_0} = \frac{H}{h} = \frac{\sin \frac{n\beta}{2}}{\sin \frac{\beta}{2}} = Y_1 . \tag{3}$$

Diese Größe wird Phasenfaktor genannt, und die diesen Faktor bestimmende Funktion $Y = \psi(\alpha, \theta)$, als Phasenfunktion bezeichnet. Die Form dieser Funktion hängt von der Zahl und von der Anordnungsweise der Vibratoren ab. Jetzt werden wir zeigen, daß in allen Punkten des Bogens des kleinen Kreises der senkrecht zur Achse SS_1 steht, der Phasenfaktor derselbe ist.

Ein Bogen dieser Art sei durch M_1 gelegt. Nehmen wir einen zweiten Punkt M_2 auf diesem Bogen (Figg. 1 und 3),

so schließt $O M_2$ mit der Richtung $S S_1$ denselben Winkel wie $O M_1$ ein, deswegen ist es klar, daß die Phasenverschiebung zwischen den Vektoren von zwei benachbarten Vibratoren dieselbe bleibt wie im vorangehenden Falle. Dementsprechend:

$$H_0' \sin\left[\omega t + \gamma + \frac{\beta}{2}(n-1)\right] = h_0'\left[\sin(\omega t + \gamma) + \right.$$
$$\left. + \sin(\omega t + \gamma + \beta) + \ldots + \sin[\omega t + \gamma + \beta(n-1)]\right].$$

Daraus:

$$\frac{H'}{h'} = \frac{\sin\frac{n\beta}{2}}{\sin\frac{\beta}{2}} = Y_1. \tag{4}$$

Jetzt wollen wir zeigen, daß im Falle eines geradlinigen Drahtes mit symmetrisch zum Mittelpunkte verteilten Strom-

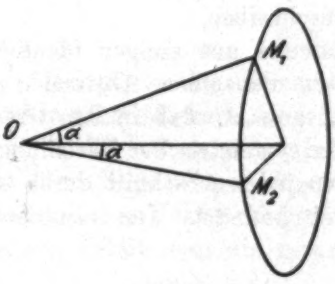


Fig. 3.

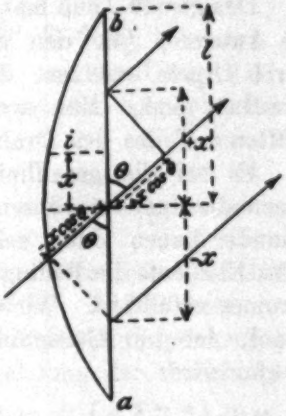


Fig. 4.

elementen die Phase des Vektors, der von der ganzen Antenne erzeugt wird, mit der Phase zusammenfällt, die von zwei gleich weit von den Enden des Drahtes abstehenden Elementen entsteht.

Die Amplitude des Stromes längs $2l$ des Leiters $a\,b$ (Fig. 4) sei durch eine Funktion $i_0 = f(x)$ bestimmt, wo x dem Abstande vom Mittelpunkte des Drahtes entspricht. Der magnetische Vektor in irgendeinem entfernten Punkte M, dessen zugehöriger Kugelradius einen Winkel θ mit der Achse einschließt, wird:

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} h &= A\int_0^l f(x)\left[\sin(\omega t+\varphi)+\sin(\omega t-\varphi)\right]dx = \\ &= \left[2A\int_0^{+l} f(x)\cos\varphi\, dx\right]\sin(\omega t) = \beta\sin(\omega t) \end{aligned} \right.$$

hier ist

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} x\cos\theta .$$

Elementarvektor von einem Element des Leiters dx (bei $x = 0$) an demselben Punkte M wird:

$$(6)\qquad dh = [Af(0)\cdot dx]\sin(\omega t) = \beta_1 \sin(\omega t).$$

Durch Vergleich von (5) und (6) sieht man, daß die Vektoren sich zwar durch die Amplituden unterscheiden, jedoch dieselbe Phase besitzen.

Demgemäß kann man beim Aufsuchen der Phasenfunktion die Antennen (die den gemachten Voraussetzungen genügen) durch Dipole ersetzen, die im Mittelpunkt der Antennen angeordnet sind. Man muß diesen Dipolen die Phase des mittleren Teiles des Drahtes zuschreiben.

Es sei die geradlinige Antenne aus einigen identischen Elementen gebaut, deren Mitten denselben Abstand d voneinander haben, dabei sei vorausgesetzt, daß in den Grenzen jedes Elements die Bedingung der symmetrischen Verteilung des Stromes erfüllt ist. Wir ersetzen jeden Abschnitt durch einen Dipol, der im Mittelpunkte sich befindet. Der resultierende Vektor wird:

$$H\sin\left(\frac{n-1}{2}\beta\right) = h\left(\sin\beta+\sin 2\beta+\ldots+\sin(n-1)\beta\right),$$

wo n die Zahl der Elemente ist, h der Vektor von jedem Dipole,

$$\beta = \left(\frac{2\pi d}{\lambda}\cos\theta+\zeta\right)$$

der Winkel der Phasenverschiebung zwischen den Komponentenvektoren, ζ der Winkel der Phasenverschiebung zwischen den Strömen von zwei benachbarten Dipolen. Bei $\theta = \frac{\pi}{2}$ wird $\beta = \zeta$ und die Phasenverschiebung des Stromes wird im resultierenden Dipole im Mittelpunkt der Antenne in Beziehung zum 1-ten Elemente gleich $\frac{(n-1)}{2}\zeta$.

Infolgedessen kann man beim Ermitteln der Phasenfunktion für ein System von Antennen dieser Art jeden Luftdraht durch einen Dipol ersetzt denken, der im Zentrum desselben angeordnet ist und dessen Stromphase

$$\Delta = \gamma + \frac{(n-1)}{2}\zeta \tag{7}$$

ist, wo γ die Stromphase im ersten Teile der Antenne bedeutet.

b) Es sei ein System von n vertikalen Vibratoren von der Länge $\lambda/2$ auf einer horizontalen Linie angeordnet. Der Abstand zwischen den Vibratoren sei $\lambda/2$. Alle Vibratoren haben dieselbe Phase der Schwingungen. Dieses System sei im Zentrum einer großen Kugel gedacht (Fig. 1), die Achsen von allen Vibratoren seien zum Pole N gerichtet und die Linie, die die Mitten der Vibratoren vereinigt fällt mit dem Durchmesser SS_1 zusammen, für den $\alpha_1 = \frac{\pi}{2}$ ist.

Wie bekannt, ist für die Leiter von der Länge $\lambda/2$ die Amplitude des magnetischen Vektors an der Kugeloberfläche:

$$h = \frac{2i}{\varrho c_0}. \tag{8}$$

i die Stromstärke im Strombauch, ϱ der Kugelhalbmesser, c_0 Lichtgeschwindigkeit.

Im Falle von n gleichabstehenden Vibratoren im Mittelpunkt der Kugel wird $H = n h \psi(\theta, \alpha)$. . Indem man zum Poyntingschen Vektor übergeht und über die Kugeloberfläche integriert, erhält man die gesamte Leistung der Strahlung:

$$P = \frac{n^2 i^2}{c_0 \pi} \int_0^{\alpha=2\pi} \int_0^{\theta=\pi} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin\theta} \psi^2(\theta, \alpha) \cdot d\alpha \cdot d\theta$$

hier ist i in e. s. abs. Einheiten ausgedrückt. Zum Übergange zu den praktischen Einheiten muß man die rechte Seite mit $30 c_0$ multiplizieren, dann wird P in Watt sein.

Der Widerstand des ganzen Systems wird augenscheinlich $R = \frac{P}{(n i)^2}$, die Leistung einer einzelnen Antenne $p = \frac{P}{n}$ und deren Widerstand (als Mittelwert) $r = \frac{P}{n i^2}$. Alle Zahlenwerte sind weiter für diese letzte Größe angeführt.

Wir wollen jetzt die Phasenfunktion aufsuchen. Es ist selbstverständlich, daß im Punkte N_1 auf dem Äquator mit den Koordinaten $\alpha_1 = 0$ und $\theta = \frac{\pi}{2}$ sich die magnetischen Vektoren algebraisch zusammensetzen, da bei genügender Kugelgröße der Phasenunterschied gleich Null wird. Der mittelquadratische Wert des resultierenden magnetischen Vektors in diesem Punkte sei $H = n\,h$, wo h die Größe des Vektors von einem einzelnen Vibrator bedeutet.

Wenn man nun dem Äquator entlang sich bewegt, so wird der Veränderung von α_1 entsprechend, sich auch der resultierende Vektor verändern, da Phasenunterschiede zwischen den Feldern eintreten, die von einzelnen Vibratoren hervorgerufen sind.

Die Phasenverschiebung zwischen den Vektoren von zwei benachbarten Vibratoren wird:

$$\beta = \frac{2\pi l}{\lambda} \sin \alpha_1 = \pi \sin \alpha_1 .$$

Mit Hilfe der Gleichung (3) wird:

$$\frac{H}{h} = \frac{\sin\left(\frac{\pi n}{2} \sin \alpha_1\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2} \sin \alpha_1\right)} . \tag{9}$$

Das ist der Phasenfaktor für die Äquatorialpunkte.

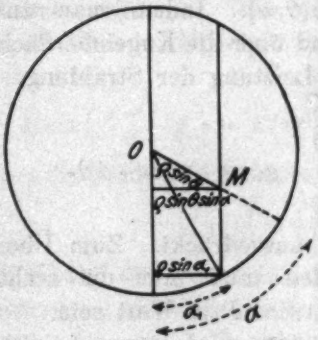


Fig. 5.

Zur Bestimmung des Phasenfaktors in einem beliebigen Punkte M der Kugel genügt es, die Äquatorialkoordinate α_1 des Bogens des kleinen Kreises zu finden, der durch diesen Punkt hindurchgeht und in einer zur Achse $S S_1$ senkrechten Ebene liegt. Die gefundene Größe muß man in (9) einsetzen.

Indem man M auf die Ebene (Fig. 5) projeziert, erhält man $OM = \rho \sin \theta$, wo ρ der Halbmesser der Kugel ist; weiter, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, wird:

$$\sin \alpha_1 = \sin \theta \cdot \sin \alpha . \tag{10}$$

Durch Einsetzung dieser Beziehung in (9) erhalten wir die gesuchte Funktion für die Kugeloberfläche:

$$Y_2 = \frac{\sin\left(\frac{\pi n}{2}\sin\alpha\cdot\sin\theta\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2}\sin\alpha\cdot\sin\theta\right)}. \tag{11}$$

Die von dem betrachteten System ausgestrahlte Leistung ist:

$$P = \frac{60\,i^2}{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin\theta}\,y_2^2\cdot d\alpha\,d\theta. \tag{12}$$

Die angenäherte graphische Berechnung gibt:

n	2	3	4	5	
r	58	62	57	70	Ω

Bei einer großen Zahl von Antennen wird die gesamte Strahlung praktisch in Grenzen eines schmalen Ringes konzentriert, der durch zwei Bogen der kleinen Kreisen bestimmt wird, die in den dem Hauptmeridiane (Fig. 6) parallelen Ebenen liegen.

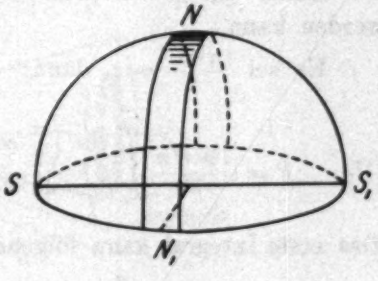


Fig. 6.

Indem man angenähert die Oberfläche dieses Ringes als Zylinder betrachtet und $\sin\alpha = \alpha$ annimmt, erhält man:

$$H = \frac{2(n\,i)}{c_0\,p}\,\frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin\theta}\cdot\frac{\sin\frac{\pi n}{2}}{\frac{\pi}{2}\alpha}. \tag{13}$$

Wegen der Kleinheit von α hängt dabei die Phasenfunktion von θ nicht ab und

$$dP = 2\pi\varrho^2\cdot\frac{c_0 H^2}{4\pi}\,d\alpha\cdot d\theta.$$

Daraus, indem man zu den praktischen Einheiten übergeht, erhält man:

$$(14)\qquad P = \frac{60 n^2 i^2}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin^2\theta} d\theta \cdot 2 \int_0^{+\frac{2}{n}\varkappa} \frac{\sin^2 \frac{\pi n \alpha}{2}}{\left(\frac{\pi n \alpha}{2}\right)^2} d\alpha .$$

Die Grenzen des zweiten Integrals sind folgendermaßen zu bestimmen. Der Grenze des Hauptstrahls entspricht die Bedingung $\alpha = \frac{2}{n}$, da dabei die Subintegralfunktion zum ersten Male durch Null durchläuft. Die nächsten Strahlen werden durch die Zonen bestimmt für die $\alpha = \frac{4}{n}, \frac{6}{n} \ldots$ ist.

Da die Energie der Seitenstrahlen bei höheren Nummern von Strahlen sehr schnell abfällt, so kann man eine willkürliche Zahl $\varkappa$ von Strahlen untersuchen und die Energie der übrigen vernachlässigen.

Dabei bleibt $\varkappa/n$ klein, da n beliebig groß ausgewählt werden kann.

Es sei $\frac{\pi n \alpha}{2} = z$, dann:

$$(15)\qquad P = \frac{120 i^2 n}{\pi^2} \int_0^{\pi} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin^2\theta} d\theta \cdot 2 \int_0^{\varkappa\pi} \frac{\sin^2 z}{z^2} dz .$$

Das erste Integral kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$(16)\qquad \int_0^{\pi} \sqrt{1-u^2}\cos(\pi u)\, du ,$$

es ist eine Besselsche Funktion J_1, deren Wert aus den Tabellen[1]) entnommen werden kann. Ihre Größe ist etwa 1,4.

Das zweite Integral kann in ein Integralsinus umgeformt werden mit doppelten Grenzen und, da $\varkappa$ groß ist, ist es angenähert $\pi/2$ gleich. Demgemäß wird

$$r \sim 56\,\Omega .$$

c) Jetzt wollen wir eine Antenne von derselben Art betrachten, in der aber in benachbarten vertikalen Drähten die Phasen um 180° verschoben sind. Diese Antenne gibt den

1) E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln.

Hauptstrahl in der Richtung der Basislinie. Um ein Maximum der Strahlung bei $\alpha = 0$ zu erhalten, sei die Basislinie senkrecht zur Achse SS_1 gerichtet. Man kann zeigen, daß in diesem Fall die Phasenfunktion

$$Y_3 = \frac{\sin\left[\frac{\pi n}{2}(1 - \cos\alpha \cdot \sin\theta)\right]}{\sin\left[\frac{\pi}{2}(1 - \cos\alpha \cdot \sin\theta)\right]} \tag{17}$$

und dementsprechend die Leistung

$$P = \frac{60\,i^2}{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin\theta} \cdot y^2{}_3\, d\theta\, d\alpha \tag{18}$$

sein werden. Die angenäherte graphische Ausrechnung gibt:

n	2	3	4
r	88	95	100 Ω

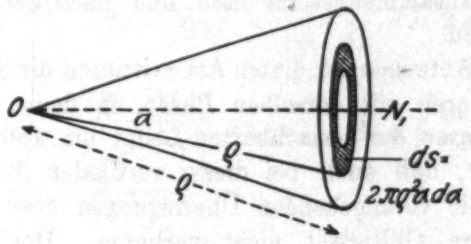


Fig. 7.

Bei einem großen Werte von n, kann der Ausdruck (18) durch einen einfacheren ersetzt werden.

Im betrachteten System sind die Haupt- und Seitenstrahlen durch Kegeln begrenzt, deren Scheitel im Mittelpunkte der Kugeln liegen und deren Achsen mit der Basislinie der Antennen zusammenfällt.

Durchschnittskurven dieser Kegel mit der Kugel bilden die Kreise (Fig. 7). Im Teile der Kugeloberfläche, der durch einen solchen Kreis begrenzt ist der den $\varkappa$-Strahlen entspricht, kann man den Poyntingschen Vektor konstant und gleich $\Pi = \frac{(n\,i)^2}{c_0\,\varrho^2\,\pi}$ annehmen, $\sin\alpha$ kann angenähert durch α ersetzt werden.

Indem man die ganze Oberfläche in Ringe $ds = 2\pi\rho^2\alpha\, d\alpha$ teilt, erhält man

$$dP = \Pi \cdot ds \cdot Y^2_4 .$$

Die Phasenfunktion kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$Y_4 = \frac{\sin\left[\frac{\pi n}{2}(1-\cos\alpha)\right]}{\sin\left[\frac{\pi}{2}(1-\cos\alpha)\right]} = \frac{\sin^2\left(\frac{\pi n \alpha^2}{4}\right)}{\left(\frac{\pi n \alpha^2}{4}\right)^2} = \frac{\sin^2 z}{z^2} .$$

Dann

$$P = \frac{240\, n\, i^2}{\pi} \int_0^{\varkappa\pi} \frac{\sin^2 z}{z^2}\, dz . \tag{19}$$

Das gibt, dem obengesagten gemäß, bei großen $\varkappa$

$$r \sim 120\, \Omega .$$

d) Jetzt werden noch zwei Arten von vielstöckigen Antennen behandelt, die aus vertikalen Vibratoren von der Länge $\lambda/2$ zusammengesetzt sind und nach derselben Achse gerichtet sind.

In den Antennen der ersten Art existieren die Schwingungen aller Vibratoren mit derselben Phase, in denen der zweiten sind die Phasen der benachbarten Leiter um 180° verschoben. Es ist klar, daß auch bei dieser vertikalen Anordnung der Antennen die vorangehenden Überlegungen über die Phasenfunktion ihre Gültigkeit nicht verlieren. Der Unterschied besteht nur darin, daß in diesem Fall die Zonen mit demselben Phasenfaktor, nicht in vertikalen, sondern in horizontalen Ebenen liegen, die der Äquatorialebene parallel sind.

Deswegen hängt die Strahlungsverteilung nicht vom Azimut, sondern nur vom Polarabstand ab.

In Analogie zu den früheren Überlegungen erhält man für diese synphase Antenne:

$$P = 60\, i^2 \int_0^{\pi} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin\theta} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{\pi n}{2}\cos\theta\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}\, d\theta = M . \tag{20}$$

Durch Reihenentwicklung:

$$\frac{\sin^2(n x)}{\sin x} = \sin x + \sin 3x + \sin 5x \ldots + \sin(2n-1)x$$

bei $x = \frac{\pi}{2}\cos\Theta$ und durch die Beziehung $\sin x = \sqrt{1-\cos^2 x}$ kann man das Integral (20) folgendermaßen darstellen:

$$M = N_1 + N_2 + \ldots + N_n \tag{21}$$

wo

$$N_n = A_n \int_0^{\pi} \frac{\cos^{2n}\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin\theta}\, d\theta\ .$$

Es sei $\cos\theta = y$

$$N_n = \int_{-1}^{+1} \frac{\cos^{2n}\left(\frac{\pi}{2}y\right)}{1-y^2}\, dy = \int_{-1}^{+1} \frac{\cos^{2n}\left(\frac{\pi}{2}y\right)}{1+y}\, dy\ .$$

Weiter durch Bezeichnung

$$z = \frac{\pi}{2}(1+y)$$

erhält man:

$$\left\{ N_n = \int_0^{\pi} \frac{\sin^{2n} z}{z}\, dz = \frac{(-1)^n + 1}{2^{2n-2}} \left[\int_0^{n\pi} \frac{\sin^2 z}{z}\, dz - 2n \int_0^{(n-1)\pi} \frac{\sin^2 z}{z}\, dz + \right. \right. \tag{22}$$

$$\left. \left. + \frac{2n(2n-1)}{1\cdot 2} \int_0^{(n-2)\pi} \frac{\sin^2 z}{z}\, dz - \ldots \pm B \int_0^{\pi} \frac{\sin^2 z}{z}\, dz \right] . \right.$$

Indem man zur Verkürzung

$$\int_a^{a\pi} \frac{\sin^2 z}{z}\, dz = \overset{a\pi}{\underset{0}{S}} \tag{23}$$

einführt und N_1, N_2 ... durch S ausdrückt, kann das Integral M auf folgende Weise umgeformt werden:

$$\left\{ M = (-1)^{(n-1)} 60 i^2 \left[\overset{n\pi}{\underset{0}{S}} - 4 \overset{(n-1)\pi}{\underset{0}{S}} + \right. \right. \tag{24}$$

$$\left. \left. + 8 \overset{(n-2)\pi}{\underset{0}{S}} - 12 \overset{(n-3)\pi}{\underset{0}{S}} \ldots \pm 4(n-1) \overset{\pi}{\underset{0}{S}} \right] . \right.$$

Durch Anwendung der Lösung von van der Pol erhält man:

$$\overset{a\pi}{\underset{0}{S}} = \frac{1}{2}\left[E + \lg_e 2a\pi - Ci\, 2a\pi\right], \tag{25}$$

wo E die Eulersche Konstante 0,577 ... ist und Ci Integralcosinus, dessen Größe für alle Bogen die gleich $2n\pi$ (n ganze Zahl) sind, sich sehr wenig von Null unterscheidet.

Nach der Formel (24) sind folgende Zahlenwerte gefunden:

n	2	3	4	5
r	98	103	106,5	108,5 Ω

Die Werte von r bei sehr großen n können folgendermaßen gefunden werden.

Die Grenze des Winkels, der $\varkappa$-Strahlen umfaßt, wird durch die Bedingung $\cos\theta = \frac{2\varkappa}{n}$ bestimmt, die Größe von $\varkappa$ kann beliebig groß ausgewählt werden. Wenn dabei $\varkappa/n$ sehr klein ist, so wird $\cos\theta$ nahe zu Null und $\sin\theta$ zur eins. Dann nimmt die Gleichung (2) folgende Form an:

$$P = \frac{240\, n\, i^2}{\pi} \int_0^{\varkappa\pi} \frac{\sin^2 z}{z^2}\, dz\,, \tag{26}$$

was, wie früher, den Widerstand gibt, der auf eine Antenne bei sehr großer Zahl von Antennen bezogen wird:

$$r = 120\,\Omega\,.$$

Für die Antennen der zweiten Art (Harmonik)

$$P = 60\, i^2 \int_0^{\pi} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right) \sin^2\left[\frac{\pi n}{2}(1-\cos\theta)\right] d\theta}{\sin\theta \sin^2\left[\frac{\pi}{2}(1-\cos\theta)\right]}\,. \tag{27}$$

Bei geraden n:

$$P = 60\, i^2 \int_0^{\pi} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi n}{2}\cos\theta\right)}{\sin\theta}\, d\theta\,, \tag{28a}$$

bei ungeraden n:

$$P = 60\, i^2 \int_0^{\pi} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi n}{2}\cos\theta\right) d\theta}{\sin\theta}\,. \tag{28b}$$

Mit Hilfe der van der Polschen Lösung erhält man:

$$P = 30\, n\, i^2 [E + \lg 2\pi n - Ci\, 2\pi n]\,, \tag{29}$$

wo Ci wie früher Integralcosinus ist, dessen Wert nahe zur Null ist.

In der Tabelle sind die Widerstände für verschiedene n angeführt:

n	1	2	3	4	5	6	7	8
r	72,5	47	35,2	28,5	24,8	21,1	17,3	16,90 Ω

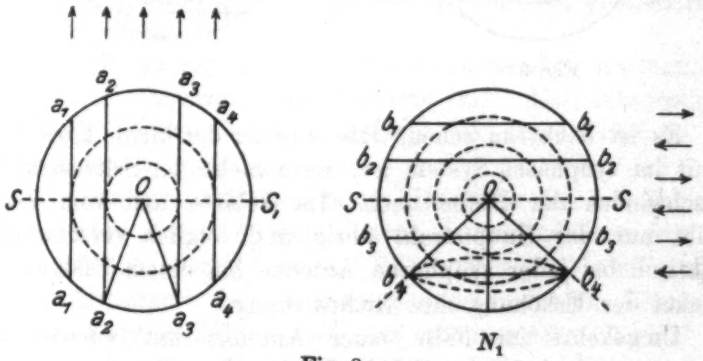
e) Auf die diskutierten typischen Fälle können einige mehr komplizierte Kombinationen zurückgeführt werden, so z. B. eine Kombination der vielstöckigen Antenne mit einer Antenne mit horizontaler Basis, sowie auch „räumliche Systeme", die aus einer Anzahl von Vibratoren zusammengestellt sind.

Die Regel der Zusammenstellung der Formel bleibt dieselbe und kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$(30) \qquad P = \frac{60\, i^2}{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin\theta} \cdot y_1 \cdot y_2 \cdot y_3 \ldots d\alpha \cdot d\theta \,.$$

II. Die Verteilung der Strahlung im Raume

Die Dunkelheitszonen verteilen sich, wie oben gesagt wurde, längs den Bögen der kleinen Kreise der Kugel, von der



N_1

Fig. 8.

die Antenne umgeben ist. Diese Bögen genügen der Bedingung $y_x = 0$, wo y_x einer der Phasenfaktoren ist, die im Ausdrucke (30) hervortreten.

Für einstöckige Antennen sind die Projektionen dieser Bögen auf die Äquatorialebene die Geraden aa, bb (Fig. 8) die parallel zur Projektion vom ersten Meridian verlaufen.

Im Falle eines synphasen Systems von Vibratoren ist der

Hauptstrahl durch die Zonen a begrenzt. Der von ihm erfüllte Raum kann bei Drehung des Sektors $a_2 O a_3$ um O erhalten werden.

Im Falle des Systems mit wechselnden umgekehrten Phasen (Harmonik), wird die Grenze des Hauptstrahls durch die Zonen b bestimmt. Der von ihm erfüllte Raum kann bei Drehung des Sektors $C_4 O N_1$ um die Achse $O N_1$ erhalten werden und ist kegelförmig.

Hier tritt der merkwürdige Unterschied der Strahlungsverteilung von beiden Systemen hervor. Dieser Unterschied wird klar, wenn man die Strahlungsverteilung in der Äquatorialebene mit der längs irgendwelchem Bogen der kleinen Kreise vergleicht. Die Projektionen der letzten sind in der Fig. 8 (punktiert) angedeutet.

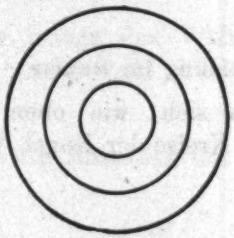


Fig. 9.

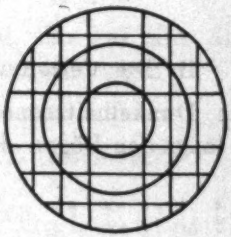


Fig. 10.

Es ist leicht zu sehen, daß je näher der kleine Kreis zum Zenit im synphasen System ist, desto mehr der Seitenstrahlen verschwinden der Reihe nach. Im Gebiete nah vom Zenit bleibt nur der Hauptstrahl übrig und folglich verschwindet praktisch bei jeder synphasen Antenne bei einem bestimmten Winkel der Erhöhung ihre Richtwirkung.

Umgekehrt im Falle einer Antenne mit wechselnden Phasen verschwindet bei Erhöhung über dem Horizont zu erst der Hauptstrahl und dann der Reihe nach die Seitenstrahlen, die zum Hauptstrahl am nächsten sind.

Bei vielstöckigen Antennen sind die Projektionen der strahlungsfreien Zonen „der Dunkelheit" durch konzentrische Kreise angedeutet, deren gemeinsamer Mittelpunkt mit dem des Äquatorialkreises zusammenfällt (Fig. 9).

Bei Zusammensetzung der beiden Arten von Vibratoren

in einem System erhält man eine räumliche Antenne, die auch vielstöckig sein kann. In diesem Fall sieht die Projektion der Dunkelheitszonen auf die Äquatorialebene wie ein Netz aus (Fig. 10).

Die Strahlung eines Systems dieser Art wird in eine große Menge der einzelnen Strahlen zerfallen, die verschiedene Intensität und Form besitzen können und voneinander durch schneidende strahlungsfreie Zonen begrenzt sind.

II. Die Spiegel

a) Die Wirkung eines grenzenlosen leitenden Spiegels kann durch die Wirkung einer Spiegelabbildung der reellen Antenne ersetzt werden. Die Erdenoberfläche ist für die Wellen der Radiofrequenzen mehr der Trennungsfläche eines zerstreuenden Mediums ähnlich. Die Reflexion hängt von der Wellenlänge, vom Inzidenzwinkel des Strahles und sehr wahrscheinlich von der Amplitude des elektromagnetischen Feldes ab.

In erster Annäherung aber kann man die Erde als einen metallischen Spiegel betrachten. Das bestätigt sich erfahrungsgemäß im Falle der Reflexion der Wellen von der Größenordnung $\sim 2\,m$ an Stoffen, die von Wasser mit kleinem Salzgehalt angefeuchtet sind.

Im folgenden wird die Erdoberfläche als eben angenommen mit einem Absorptionskoeffizienten $\varkappa$. Als Absorptionskoeffizient ist dabei das Verhältnis der absorbierten zu der einfallenden Energie bezeichnet.

Die Antenne mit vertikalen Vibratoren sei im Zentrum einer großen Kugel gedacht, deren Äquatorialebene mit der Erdoberfläche zusammenfällt. Wir wollen jetzt den quadratischen Mittelwert des resultierenden magnetischen Vektors H an der Kugeloberfläche, als eine geometrische Summe von Vektoren h und $h\sqrt{1-\varkappa}$ bestimmen, die von der Antenne selbst und ihrer Spiegelabbildung hervorgerufen sind.

Um die Phasenfunktion ψ zu finden wird die Antenne wie oben durch Dipole ersetzt.

Die Phasenverschiebung zwischen den Komponentenvektoren in einem Punkte der Kugeloberfläche besteht erstens aus der Phasenverschiebung φ, die infolge des Gangunterschiedes der Strahlen $\varphi = \frac{4\pi l}{\lambda} \cdot \cos\theta$ entsteht; hier l ist der

Abstand des Mittelpunkts der Antenne von der Spiegeloberfläche und θ die Polarkoordinate des Aufpunktes. Zweitens wird zur Phasenverschiebung auch der Phasenunterschied der Ströme in den Dipolen beitragen, den wir der Formel (7) gemäß den Dipolen im Mittelpunkte der Antenne zuschreiben müssen.

Da die Phase jedes solchen Dipols in bezug auf den ersten Teil der Antenne gleich

$$\Delta = \gamma + \zeta \frac{(n-1)}{2}$$

gesetzt werden muß, so wird der Phasenunterschied

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \gamma_1 - \gamma_2 ,$$

wo γ die Phase des ersten Elements der Antenne ist.

Im Falle einer synphasen Antenne (Fig. 11) wird augenscheinlich:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = 0 .$$

Im Falle einer Antenne mit wechselnder Phase (Fig. 12) wird

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \pi (n-1) .$$

Demgemäß wird der quadratische Mittelwert:

$$(31) \quad H^2 = h^2 \left[2 - \varkappa + 2\sqrt{1-\varkappa} \cdot \cos\left(\gamma_1 - \gamma_2 + \frac{4\pi l}{\lambda} \cos\theta \right) \right] .$$

Das Phasen-Funktions-Quadrat mit der eingebrachten Korrektion auf die Energieverluste bei Reflexion wird, wie leicht zu ersehen ist:

$$\psi_1^{\,2} = \frac{H^2}{h^2} .$$

Wenn für ein bestimmtes Antennensystem, das von der Erde weit entfernt wurde, die ausgestrahlte Leistung

$$(32) \quad P_1 = A \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\alpha, \theta)\, d\alpha\, d\theta$$

war, so wird im Falle der spiegelnden Wirkung der Erde die Leistung nach der Reflexion:

$$(33) \quad P_2 = A \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\alpha, \theta)\, \psi_1^{\,2} \cdot d\alpha \cdot d\theta$$

und die von der Antenne ausgestrahlte Leistung:

$$P_3 = \frac{P_1}{1 - \frac{x}{2}} \cdot \tag{34}$$

Daraus kann auch der Widerstand der Antenne in Anwesenheit der Erde gefunden werden.

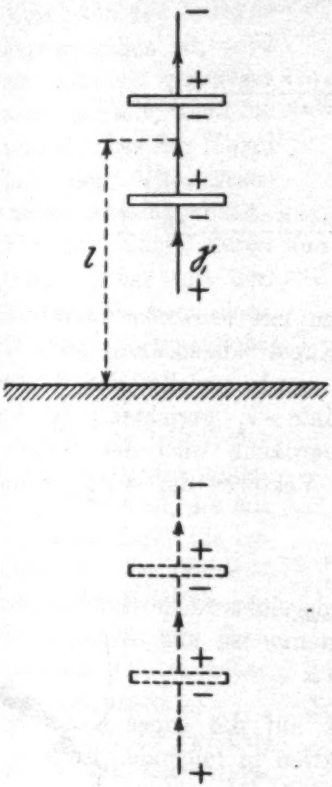


Fig. 11.

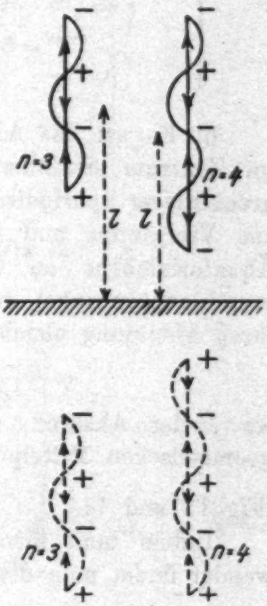


Fig. 12.

Das Vorhandensein des Faktors ψ_1^2 in der Subintegralfunktion *ruft* neue Dunkelheitzonen (oder Schwächung der Strahlung) hervor in den Ebenen der kleinen Kreise, die der Gleichung:

$$\cos\left[\frac{4\pi l}{\lambda}\cos\theta - \gamma_1 - \gamma_2\right] = -1 \tag{35}$$

genügen.

Um eine volle Dunkelheit zu erreichen muß $\varkappa = 0$ sein. Die Zahl dieser Zonen nimmt mit l zu.

Wenn man $\varkappa$ gleich Null und $l = \frac{\lambda n}{4}$ setzt, so erhalten wir bei Einführung der Phasenfunktion ψ_1 in den Ausdruck für die Antenne mit wechselnden Phasen die Gleichung von Ballantin und van der Pol in folgender Form:

(36)
$$\begin{cases} \text{für gerade } n: \\ \qquad P = 60 i^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{[1 - \cos(\pi n \cos\theta)]^2}{\sin\theta} d\theta \ , \\ \text{für ungerade } n: \\ \qquad P = 60 i^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{[1 + \cos(\pi n \cos\theta)]^2}{\sin\theta} d\theta \ . \end{cases}$$

b) Es sei das Antennensystem mit *vertikalen* Vibratoren im Zentrum derselben großen Kugel angeordnet und ein grenzenloser aperiodischer Spiegel werde parallel den Achsen von Vibratoren und ihrer Basislinie ss_1 gerichtet. In der Äquatorialebene an der Kugeloberfläche wird der Phasenverschiebungswinkel zwischen den Vektoren der Antenne und ihrer Abbildung gleich

$$\varphi = + \frac{4\pi l}{\lambda} \cos\alpha + \gamma_1 - \gamma_2 \ ,$$

wo l der Abstand von der Spiegeloberfläche bis an den geometrischen Mittelpunkt der Antenne ist, und

(Fig. 13 und 14.) $$\gamma_1 - \gamma_2 = \pi \ .$$

Indem man diesen Ausdruck auf die ganze Kugel anwendet findet man die Phasenfunktion in folgender Form:

(37) $$\psi_2^2 = \left[2 - \varkappa - 2\sqrt{1 - \varkappa} \cdot \cos\left(\frac{4\pi l}{\lambda}\right) \cos\alpha \cdot \sin\theta\right] .$$

Die Durchschnittspunkte der Zonen der Dunkelheit mit dem Äquatorialkreis werden durch die Bedingung

(38) $$\cos\frac{4\pi l}{\lambda} \cos\alpha = + 1$$

bestimmt. Die Ebenen dieser Zonen sind der Spiegelebene parallel und in dem betrachteten Falle stehen sie senkrecht zur Ebene des ersten Meridiankreises.

c) Ein großes Interesse bietet die spiegelnde Wirkung der Erde im Falle einer geneigten Antenne.

Die analytische Betrachtung dieses Falles ist sehr kompliziert und wir beschränken uns nur auf folgende Bemerkungen. Das Gesetz $h_0 = f(\alpha, \theta)$, für die Amplitude des magnetischen Vektors, der an der Kugel von der Antenne hervorgerufen ist, wird als bekannt vorausgesetzt im Falle, wenn die polare Achse der Kugel mit der Vibratorenachse zusammenfällt. Für eine Kugel, deren polare Achse mit den Vibratorenachsen einen Winkel ε einschließt, wird

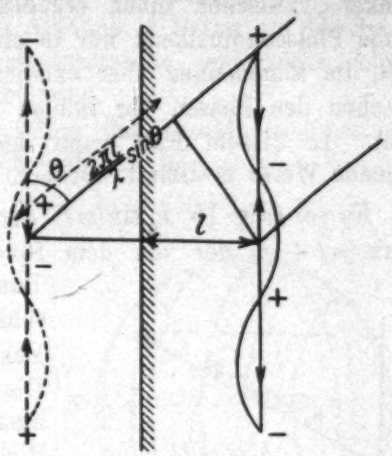


Fig. 13.

$$h_0 = f(\beta, \Delta) ,$$

wo β und Δ die neuen Variabeln sind, die mit den alten durch die bekannten Beziehungen verbunden sind, die aus der Tatsache der Drehung der polaren Achse hervorkommen.

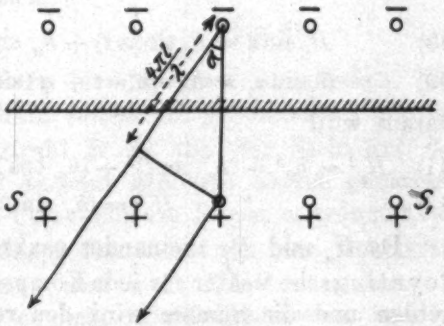


Fig. 14.

Wenn die Spiegelebene mit der Äquatorialebene des neuen Koordinatensystems zusammenfällt, so schliessen die Vibratorenachsen in der Spiegelabbildung der Antenne mit der neuen polaren Achse einen Winkel $\pi - \varepsilon$ ein.

Die Amplitude des magnetischen Vektors von der Spiegelabbildung wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$h_0' = \sqrt{1 - \varkappa} f[(\pi - \Delta), \beta] ,$$

d. h. sie unterscheidet sich von dem entsprechenden Ausdrucke der Antenne selber.

Wenn die Phasen der beiden Vektoren zusammenfallen würden, so würde sich die Amplitude des resultierenden Vektors als geometrische Summe der Komponenten mit dem Winkel ζ zwischen ihnen ergeben. Tatsächlich findet eine solche Phasenkoinzidenz nur in einzelnen Punkten der Kugel statt, im allgemeinen aber existiert ein Verschiebungswinkel zwischen den Phasen der infolge des Gangunterschiedes entsteht. In diesem Fall kann der resultierende Vektor auf folgende Weise bestimmt werden:

Es sei (Fig. 15) $h_0 \sin(\omega t)$ der Vektor der Antenne und $h_0' \sin(\omega t + \varphi)$ der von dem Spiegel in einem bestimmten Punkte der Kugel. Dabei schließen die Richtungen dieser Vektoren einen Winkel ζ ein. Die Achse ox der rechtwinkeligen Koordinaten falle mit der Richtung von h_0 zusammen. Die Projektionen des resultierenden Vektors H auf die x- und y-Achsen sind:

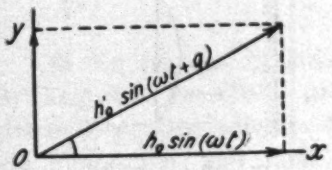


Fig. 15.

$$H_x \sin z = h_0 \sin(\omega t) + h_0' \sin(\omega t + \varphi) \cos\zeta \,, \tag{39}$$

$$H_y \sin z_1 = h_0' \sin(\omega t + \varphi) \sin\zeta \,. \tag{40}$$

Daraus wird

$$H_x^2 = h_0^2 + (h_0' \cos\zeta)^2 + (h_0' \cos\zeta)^2 + 2 h_0 h_0' \cos\zeta \cos\varphi \,, \tag{41}$$

$$H_y^2 = (h_0' \sin\zeta)^2 \,. \tag{42}$$

Da H_x und H_y zueinander senkrecht stehen, so kann der Poyntingsche Vektor für jede Komponente gesondert berechnet werden und die Summe wird den resultierenden Vektor darstellen. Die Zusammenwirkung von H_x und H_y ruft ein drehendes Feld hervor, wenn $\zeta \neq \varkappa\pi$ und $\varphi \neq \varkappa\pi$ ($\varkappa$ eine ganze Zahl).

Die Phasenfunktion kann in diesem Falle nicht aufgeschrieben werden, da h_0 und h_0' sich nach den verschiedenen Gesetzen verändern. Die Verteilung der Dunkelheitszonen der Antenne und ihres Spiegelbildes hängt davon ab, ob die An-

tennen allein oder auch ihre Basislinie geneigt ist. Im letzten Falle nimmt die Interferenz einen noch komplizierteren Charakter an, und die Koinzidenz der Dunkelheitszonen der Antenne und des Spiegel wird aufgehoben. In diesem Falle geschieht die Schwächung der Strahlung nur in den Durchschnittspunkten der Zonen der Antenne und des Spiegels. Solcherweise führt die Neigung der Antenne in Bezug auf den Spiegel zur Vernichtung der Interferenzstreifen und wirkt folglich günstig auf die Fadingerscheinung.

Fig. 16 gibt die Projektion des Strahlungsbildes eines synphasen Systems mit aufgehobenen horizontalen Lecher-

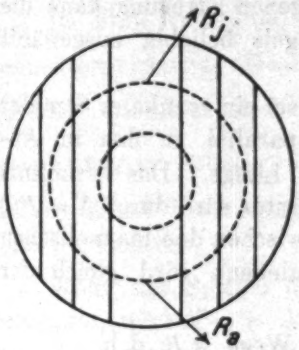


Fig. 16.

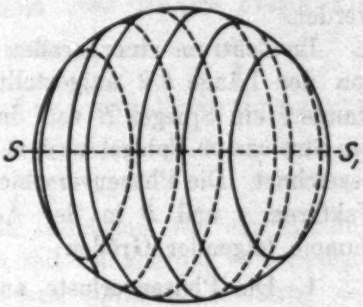


Fig. 17.

schen Drähten. Die Ebene des Systems ist geneigt. Die Antenne und ihr Spiegelbild haben die gemeinsamen Dunkelheitszonen. Der Hauptstrahl R ist von der Erde auf den Winkel der Neigung der Antenne gehoben. Durch punktierte Kreise mit Zentrum im Pole sind die Zonen angedeutet, die den Dunkelheitszonen entsprechen, die von der Interferenz der Strahlung der Antenne und ihres Bildes entstehen. In diesem Falle aber sind es keine Dunkelheitszonen, sondern Gebiete, in denen sich die magnetischen Vektoren der Antenne und ihres Bildes in umgekehrten Phasen begegnen. Das führt nicht zur Dunkelheit, da die Gesetze der Veränderung bei beiden Vektoren verschieden ausfallen und ein räumlicher Winkel zwischen ihnen existiert.

Fig. 17 bezieht sich auf dieselbe Antenne mit geneigtem Lecherschen System. Die Vibratoren sind in den Ebenen

senkrecht zur Erde angeordnet. An der Kugel erhält man zwei unabhängige, sich überkreuzende Systeme der Dunkelheitszonen. Die ausgezogenen Linien bedeuten die Zonen der Antenne, mit fetten Punktierungen sind die Zonen des Bildes angedeutet. Eine vollkommene Dunkelheit kann nur in Treffpunkten der Zonen von beiden Systemen stattfinden. Ein ähnliches Interferenzbild entsteht auch für einen geneigten Luftdraht mit wechselnden Phasen.

d) Die abgestimmten Spiegel können erzwungener- oder freierweise angeregt werden durch räumliche Koppelung mit der Antenne. Im Falle einer erzwungenen Erregung kann die Phase und die Amplitude des Spiegels beliebig ausgewählt werden.

Im Zentrum einer großen Kugel sei ein vertikaler Strahler von der Länge $h/2$ aufgestellt und parallel zu ihm im Abstande l ein Spiegel B von derselben Länge. Das Verhältnis des Stromes im Spiegel zu dem im Vibrator wird durch $N = F(l)$ bezeichnet. Die Phasenverschiebung zwischen den magnetischen Vektoren A und B in der Äquatorialebene wird gleich der Summe folgender Größen:

1. Die Phasenverluste auf dem Wege AB, d. h. $\frac{2\pi l}{\lambda}$.

2. Die Phasenverschiebung zwischen dem Felde, das zum Spiegel ankommt und dem von dem Spiegel selbst gebildeten (ψ).

3. Die Phasenverschiebung, die infolge des Gangunterschiedes entsteht: $\frac{2\pi l}{\lambda}\cos\alpha$.

Die ersten zwei Summanden sind dieselben für alle Punkte der Kugeloberfläche, die letzte wird für verschiedene Stellen der Oberfläche folgendermaßen ausgedrückt:

$$\frac{2\pi l}{\lambda}\cos\alpha\sin\theta\ .$$

Wenn der quadratische Mittelwert des resultierenden Vektors an der Kugeloberfläche H ist, und die Komponenten h und nh, dann wird

$$(43)\qquad \psi_3^2 = \frac{H^2}{h^2} = 1 + N^2 + 2N\cos\left[\zeta + \frac{2\pi l}{\lambda}(1+\sin\theta\cos\alpha)\right].$$

Der Wert von ψ_3^2 ändert sich in Abhängigkeit von dem Ausdrucke, der unter cos steht in den Grenzen von $(1+N)^2$

bis $(1-N)^2$. Wenn $N=1$, so wird der maximale Wert von $\psi_3^2=4$ und minimale $=0$.

Wenn N nahezu 1 ist, ζ nahezu π, so findet man für die Äquatorialebene folgendes. Wenn der Spiegel nahe zur Antenne steht $(l=0)\,\psi_3^2=0$ für jedes Azimut. Wenn $l=\frac{\lambda}{4}$, dann wird $\psi_3^2=4$ für $\alpha=\frac{\pi}{2}$ und $\psi_3^2=0$ für $\alpha=-\frac{\pi}{2}$. Die Strahlung wird zur Antenne gerichtet. Bei weiterem Ansteigen von l teilt sich der Strahl in zwei Teile, die immer mehr in verschiedene Seiten auseinandergehen.

Im Falle von $\frac{l}{\lambda}=\frac{1}{8}$ nimmt das Strahlungsdiagramm eine schmetterlingsartige Gestalt, indem zwei längere Flügel zur Antenne gerichtet sind. Im Maximum bei $\alpha=\frac{\pi}{4}$ und $\frac{3}{4}\pi$ wird $\psi_3^2=4$. Wenn $l=\frac{\lambda}{2}$, $\psi_3^2=4$ und die Strahlung wird senkrecht zur Verbindungslinie der Antenne und des Spiegelleiters gerichtet.

Wenn der Spiegel durch die Induktion von der Antenne erregt ist, wird $N<1$, N wächst mit Annäherung zum Spiegel an. Die erfahrungsmäßig gefundene optimale Richtung des Strahles zur Antenne erhält man bei $l<\frac{\lambda}{4}$. Es wurde von W. W. Tatarinow festgestellt, daß die vorteilhafteste Lage, $l=0{,}20\,\lambda$ entspricht. Wenn keine erzwungene Erregung stattfindet, kann die Phasenfunktion ψ_3 auch für komplizierte Antennen angewandt werden, wenn nur der Abstand zwischen den Spiegeln und Vibratoren wesentlich kleiner ist als der Abstand zwischen den nächsten Vibratoren. In diesem Fall kann der Spiegel als nur mit einem der Vibratoren gekoppelt angenommen werden.

Wenn das Spiegelsystem sich im Abstande von $0{,}20\,\lambda$ befindet, ist diese Bedingung angenähert befriedigt.

e) Der Widerstand der Antenne bei Anwesenheit von Spiegeln kann bestimmt werden durch Ermittelung der entsprechenden Integrale nach der Multiplikation der Subintegralfunktion mit der Phasenfunktion des Spiegels. So z. B. für

einen langen vertikalen Leiter mit wechselnden Phasen, wird nach der Gleichung (34) die Leistung:

$$P_2 = \frac{P_1}{1 - \frac{\varkappa}{2}}$$

erhalten, wo P_2 die Leistung nach der Reflexion ist; nach (26) und (31) wird sie folgendermaßen ausgedrückt:

$$(44)\quad \begin{cases} P_2 = 60 i^2 \\ \cdot \displaystyle\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)\sin^2\left[\frac{\pi n}{2}(1-\cos\theta)\right]\left[2-\varkappa+(-1)^{n+1}2\sqrt{1-\varkappa}\cos\left(\frac{4\pi l}{\lambda}\cos\theta\right)\right]}{\sin\theta\cdot\sin^2\left[\frac{\pi}{2}(1-\cos\theta)\right]} \cdot d\theta \end{cases}$$

Die Ermittelung dieses Integrals gibt folgendes:

$$(45)\quad \begin{cases} P_2 = P_1 + (-1)^{n+1}\cdot 15 i^2 \dfrac{\sqrt{1-\varkappa}}{1-\frac{\varkappa}{2}} [\sin(p\pi)\{2Si(2p\pi) \\ \quad - Si(2\pi(p-n)) - Si(2\pi(p+n))\} - \cos(p\pi)\{2\lg(2\pi p) \\ \quad - 2Ci(2\pi p) - \lg(2\pi(p-n)) - \lg(2\pi(p+n)) \\ \quad + Ci(2\pi(p+n)) + Ci(2\pi(p-n))\}] . \end{cases}$$

Hier ist P_1 die in Abwesenheit des Spiegels ausgestrahlte Leistung, die durch Gleichung (29) bestimmt wird; $\varkappa$ der Absorptionskoeffizient; n die Zahl der Halbwellen auf dem Leiter; p der Abstand des Mittelpunktes des Leiters vom Spiegel in Viertelwellenlängen ausgedrückt; Si Integralsinus, Ci-Integralcosinus und lg natürlicher Logarithmus.

Wenn $p = \frac{4l}{\lambda}$ eine ganze Zahl ist, so wird das erste Glied des Ausdruckes in eckigen Klammern gleich Null, da $\sin(p\pi) = 0$, im zweiten Gliede sind alle Integralcosinus nahe zu Null mit Ausnahme des Falles, wenn $p = a$ ist; dann:

$$(46)\qquad Ci(p-a) - \lg(p-a) = E = 0{,}577 .$$

Wenn p eine ganze Zahl ist, so wird der Abstand zwischen den nächsten Punkten der Antenne und ihrer Spiegelabbildung einer ganzen Zahl von $\lambda/2$ gleich.

Wenn $2n$ eine ganze ungerade Zahl ist, dann wird $\cos(p\pi) = 0$ und folglich bleibt nur das erste Glied in Klammern

übrig. Das entspricht einem Falle, wo die nächsten Punkte der Antenne und ihrer Spiegelabbildung sich in einem Abstande befinden, der einer ganzen Zahl von $\lambda/4$ gleich ist.

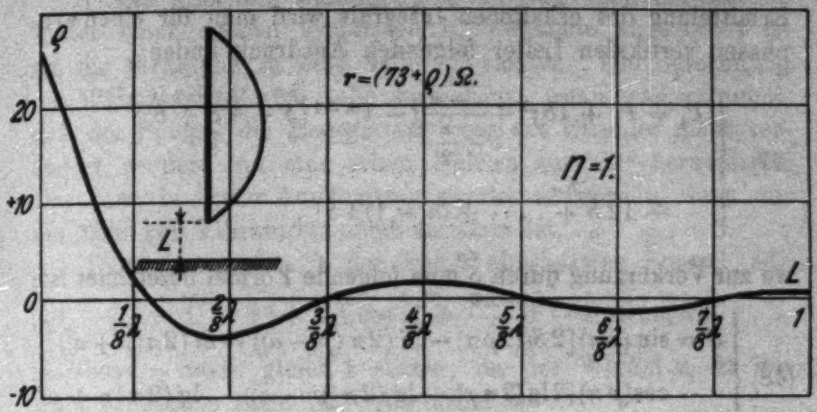


Fig. 18

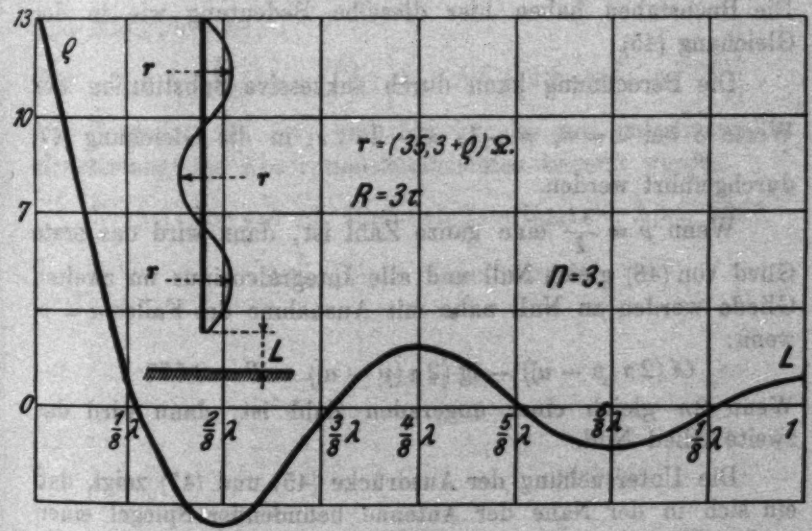


Fig. 19

Auf den Figg. 18 und 19 sind die Kurven, die nach der obigen Formel (45) konstruiert sind für den Fall, wo man die Erde als Spiegel mit $K = 0$ betrachtet, gezeichnet. Ihre Ordinaten stellen die Vergrößerungen des Strahlungswiderstandes

eines Leiterelements von der Länge $1/2\,\lambda$ unter Wirkung der Erde.

Durch eine ähnliche Substitution in die Gleichung (20) und Ermittelung des erhaltenen Integrals wird man für einen synphasen vertikalen Leiter folgenden Ausdruck finden:

$$(47)\quad \begin{cases} P_3 = P_1 + 15 i^2 \dfrac{\sqrt{1-\varkappa}}{1-\frac{\varkappa}{2}} (-1)^{n+1} [\underset{0}{S}^{n\pi} - 4\underset{0}{S}^{(n-1)\pi} + 8\underset{0}{S}^{(n-2)\pi} \\ \qquad - 12\underset{0}{S}^{(n-3)\pi} + \ldots . \pm (n-1) 4\underset{0}{S}^{\pi}] , \end{cases}$$

wo zur Verkürzung durch $\underset{0}{S}^{a\pi}$ eine folgende Formel bezeichnet ist:

$$(48)\quad \begin{cases} \underset{0}{S}^{a\pi} = \sin(p\pi)[2\,Si(2p\pi) - Si\,(2\pi(p-a)) - Si\,(2\pi(p+a))] \\ \quad - \cos(p\pi)[2\lg(2\pi p) - \lg(2\pi(p-a)) - \lg(2\pi(p+a)) \\ \quad + 2\,Ci(2\pi p) - Ci\,(2\pi(p+a)) - Ci\,(2\pi(p-a))] . \end{cases}$$

Die Buchstaben haben hier dieselbe Bedeutung wie in der Gleichung (45).

Die Berechnung kann durch sukzessive Substitution der Werte $\underset{0}{S}^{a\pi}$ bei $a = n,\ n-1,\ n-2 \ldots .$ in die Gleichung (47) durchgeführt werden.

Wenn $p = \frac{4l}{\lambda}$ eine ganze Zahl ist, dann wird das erste Glied von (48) gleich Null und alle Integralcosinus im zweiten Gliede werden zu Null nahe mit Ausnahme des Falles $a = p$, wenn:

$$Ci\,(2\pi(p-a)) - \lg(2\pi(p-a)) = E = 0{,}577 .$$

Wenn $2n$ gleich einer ungeraden Zahl ist, dann wird das zweite Glied Null.

Die Untersuchung der Ausdrücke (45) und (47) zeigt, daß ein sich in der Nähe der Antenne befindender Spiegel einen großen Einfluß auf den Widerstand der Antenne ausübt. Je nach dem Abstande zwischen der Antenne und dem Spiegel, kann der letztere eine Vergrößerung, wie auch eine Verminderung des Widerstandes hervorrufen.

Wenn das untere Ende eines vertikalen Luftleiters sich in der Nähe eines gut leitenden Bodens befindet, dann können

die kleinsten vertikalen Verschiebungen des Leiters sehr stark den Strahlungswiderstand beeinflussen.

f) Ein praktisch wichtiger Fall ist der, wenn der Spiegel, hinter einer ebenen synphasen Richtantenne angeordnet ist um die Strahlung in eine Seite zu richten. Die Berechnung des Widerstandes wird sehr vereinfacht, wenn man annimmt, daß der Spiegel die Energieverteilung des Strahles nicht verändert, sondern nur eine seiner Hälften auf 180° herumdreht. Das kann in erster Annäherung zugelassen werden, wenn nur die Zahl von Vibratoren nicht zu klein ist.

Dann kann man in der früher abgeleiteten Formel (43):

$$(43)\quad \psi_3^2 = 1 + N^2 + 2N\cos\left[\zeta + \frac{2\pi l}{\lambda}(1 - \sin\theta\cos\alpha)\right]$$

$\sin\theta\cos\alpha = \cos\alpha_1$ gleich 1 setzen, da der Winkel α_1 in der Äquatorialebene klein ist. Wir erhalten

$$(49)\qquad \psi_4^2 = 1 + N^2 + 2N\cos\left(\zeta + \frac{4\pi l}{\lambda}\right)$$

und infolgedessen:

$$(50)\quad P_3 = \frac{2P_3}{1+N^2} = \frac{2P_1}{1+N^2}\left[1 + N^2 + 2N\cos\left(\zeta + \frac{4\pi l}{\lambda}\right)\right].$$

Die Formeln (45), (47) und (50) können zur experimentellen Ermittelung des Absorptionskoeffizienten benutzt werden.

Nižnij-Novgorod, Radiolaboratorium, 20. April 1926.

(Eingegangen 11. Juni 1926)

2. *Reaktionskonstanten, Verweilzeiten, Rekombinationen und Wechselzahlen in Flammengasen und die Sättigungsspannungen der Charakteristik;*

von Erich Marx

I. Einleitung: Die Theorie der Ladungszahl, Beweglichkeit und thermischen Ionisation als Grundlage für die Berechnung obiger Größen

1. Die Berechnung der Dissoziationskonstanten in Arbeit I

In einer Arbeit[1]) über „Elektrizitätsleitung, Ladungszahl, Beweglichkeit und thermische Ionisation in Flammengasen" habe ich eine Theorie der Flammenleitung aufgestellt, welche auf der Sahaschen Theorie, also auf thermodynamischer Grundlage fußend, zunächst den Ionisationsgrad eines in die Flamme zerstäubten Alkalisalzes aus der Ionisationsarbeit der Salze und Atome, den spezifischen Wärmen derselben und deren chemischen Konstanten berechnete. Diese Berechnung wäre wegen der Unkenntnis der spezifischen Wärmen $(C_p)_{\text{Salz}}$ der Alkalisalze nicht möglich gewesen, wenn nicht eine weitere Beziehung hinzugekommen wäre. Diese Zusatzgleichung ist die folgende: Ist y der Dissoziationsgrad der Alkalisalze in Atome, x der des Natriumatoms in Elektronen und positive Ionen, so ist xy der Dissoziationsgrad des Salzes in geladene Träger und es gilt, in Übereinstimmung mit den Experimenten von Smithells, Wilson und Dawson und denen von Marx und von Moreau und schließlich denen von Zachmann die von mir (I, S. 762) abgeleitete Beziehung

$$xy = \text{const}\sqrt{A}, \tag{1}$$

wo A das Atomgewicht des Alkalimetalles bezeichnet. Nimmt man diese Beziehung als Zusatzbedingung auf, so erhält man zur Bestimmung der drei Unbekannten $(C_p)_{\text{Salz}}$, x, y, drei Gleichungen, nämlich

1) Erich Marx, Ann. d. Phys. IV. 76. S. 737—784, hier „Arbeit I" genannt.

1. Die Nernstsche Reaktionsisotherme der Sahaschen Theorie für das Gleichgewicht der Dissoziationsprodukte des Alkalisalzes in Atome.

2. Die Nernstsche Reaktionsisotherme für das Gleichgewicht der Dissoziation in geladene Träger.

3. Die soeben genannte Beziehung zwischen Dissoziationsgrad und Atomgewicht.

Da in diesem letzten Falle die Konstante der Proportion nicht angebbar ist, wird lediglich der Gang der spezifischen Wärmen der Alkalichloride nicht ihre absolute Größe erhalten. Nimmt man eine der spezifischen Wärmen der Alkalichloride als plausibel an, so ergeben sich die übrigen und gleichzeitig die Dissoziationskonstanten zwangsmäßig. Letztere ergeben sich aber mit wesentlich größerer Genauigkeit als die spezifischen Wärmen, welche die Willkürlichkeit in Hinsicht ihrer Absolutwerte enthalten. Denn durch die angegebene Art der Berechnung enthalten die Zahlenwerte, welche den spezifischen Wärmen zugeschrieben werden, diejenigen Glieder der Nernstschen Gleichung mit, die zur Vereinfachung des Problems nicht in Ansatz gebracht wurden. Man kann im Sinne der Nernst-Pollitzerschen Bezeichnung der ad hoc festgelegten chemischen Konstanten, hier von „Konventionellen Konstanten der spezifischen Wärmen der Alkalichloride" sprechen.

2. Die Unterteilung der Ladungszahl

Die Beziehung $xy/\sqrt{A} = \text{const}$, auf die zuerst die Messungen der Verschiebung der Elektrizitätsträger in Flammengasen führte, wird von der Theorie erhalten, wenn man die kinetische Hypothese einführt, daß der wandernde Träger in der Flamme während der Wanderung sowohl eine Änderung der Ladung durch zeitweilige Rekombinationen, als eine solche der Masse durch zeitweilige Anlagerung an neutrale Moleküle erfahren kann. Bezeichnet β_0 den Bruchteil der Zeit, während der ein geladener Träger seine Grundform (Elektron oder Atom) beibehält, β_M den Bruchteil der Zeit, während der geladene Träger an ein oder mehrere Atome angelagert ist, so ist

$$\beta = \beta_0 + \beta_M = \frac{A_W}{A_N + A_W}, \tag{2}$$

wenn Δ_W die Dauer des wanderungsfähigen,

Δ_N die Dauer des neutralisierten Zustandes bezeichnet. Ist ferner K die Beweglichkeit des Trägers im Felde von 1 Volt/cm, so ist βK die „Verschiebung", welche der Träger erleidet. Diese Verschiebung ist infolge der zeitweiligen Anlagerung und zeitweiligen Neutralisation um den Faktor β verschieden von der Beweglichkeit.

8. Die Berechnung des Verschiebungkoeffizienten, den man auch „Ladungszahl" genannt hat, habe ich in I, S. 756, so ausgeführt, daß ich für die im Gleichgewicht in der Flamme sich bildende Trägermenge Proportionalität mit der Menge des *zeitweilig* nicht ionisierten Salzes annahm, also eine Reaktion erster Ordnung.

Bezeichnet man mit a den Proportionalitätsfaktor, also die Reaktionskonstante, ferner mit q die Dissoziationsfähigkeit des Alkaliatoms, eine Konstante, welche für die verschiedenen Alkaliatome natürlich verschieden ist, die auch „Emissivitätskoeffizient" genannt wurde, so soll die in der Sekunde frei werdende Trägerzahl proportional mit der Dissoziationsfähigkeit des Alkaliatoms und proportional mit der jeweilig, also vorübergehend nicht dissoziierten Zahl der Metallatome gesetzt werden. Es ist dies der einfachste Ansatz, der überhaupt möglich ist. Dann werden in der Sekunde Elektrizitätsträger eines Vorzeichens frei in der Anzahl [Gleichung (12) in I]

$$a n q (1 - \beta) . \tag{3}$$

Ist der Bruchteil der Zahl der neutralen Atome, die dissoziiert sind, bereits $= 1$, so werden keine frei. Die Anzahl der freien Träger in Kubikzentimeter ist $\beta q n$. Ist $\beta = 1$, so ist diese Anzahl $= nq$. Es ist demnach q auch definierbar als Dissoziatiationsgrad bei dauernder Ladung. — Aus der Gleichsetzung der in der Sekunde entstehenden mit der in gleicher Zeit verschwindenden Ladung ergibt sich dann für β klein gegen 1 (I, S. 756), wenn α die Rekombinationskonstante ist,

$$\beta = \sqrt{\frac{a}{a n q}} \cdot^{1}) \tag{4}$$

1) *Anmerkung, Arbeit I betreffend.* Ist β nicht klein gegen 1, so ist es nicht angängig für $\beta \sim 1$, auf dieser Gleichung (4) fußend, auf $qn = a/\alpha$ zu schließen, wie dies in I geschehen ist. Vielmehr muß dann

4.

Die Leitfähigkeit λ ist gegeben durch

$$\lambda = \beta K_2 eqn = \bar{K}_2 eqn, \tag{5}$$

wo $\bar{K}_2$ die gemessene negative Verschiebung ist. Nun ist K_2, die Beweglichkeit der negativen Träger, berechenbar: Die Leitfähigkeit λ ist beobachtet und βq ist der aus den Reaktionsisothermen berechnete Dissoziationsgrad. Man erhält also aus der Gleichung für β und λ und dem bekannten Dissoziationsgrad, β und q. Aus der additiven Zusammensetzung der Verschiebung aus den Summanden im freien und angelagerten Zustand, also aus

$$\bar{K}_2 = \beta K_2 = \beta_0 K_0 + \beta_M K_M \tag{6}$$

erhält man

$$\beta_M = \frac{\beta K_0 - \bar{K}_2}{K_0 - K_M}, \tag{7}$$

wo K_0 die theoretische Beweglichkeit im freien, K_M die im angelagerten Zustand ist (I, S. 753 und 763). Ebenso erhält man β_0 aus Gleichung (2). Es wurde dabei die Anlagerung so gewählt, daß das Minimum der Belastung des freien Trägers die Gleichung (7) so befriedigte, daß der erhaltene Wert für β_M noch gerade unterhalb des Wertes von β, entsprechend der Gleichung (2), liegt. [Vgl. I, S. 779.]

5. Resultat der Arbeit I

Auf diesem Wege wurde β_0, β_M, q, a/α für alle Alkalisalze und für die salzfreie Flamme aus dem vorliegenden,

auf I, Gleichung (12) [oder (8) dieser Arbeit] zurückgegriffen werden. Dann ergibt sich für die Zusammengehörigkeit der Werte von $a/\alpha n q$ mit β, folgende Tabelle:

$a/\alpha n q$	1	2	3	4	5	6	8	12	18	20	50
β	0,62	0,73	0,79	0,83	0,85	0,87	0,9	0,93	0,949	0,95	0,99

Man erhält [aus Gleichung (5)] aus dem beobachteten λ, und dem beobachteten βK_2, den Wert $qn = 3{,}26 \cdot 10^9$; aus den (in I, Tab. 14) für a/α erhaltenen Zahlen ergibt sich hiermit $a/\alpha qn = 1{,}12$. — Dann folgt aus vorstehender Tabelle $\beta_{(\text{reine Fl.})} = 0{,}64$ mit $\beta_0 = 0{,}028$ und $\beta_M = 0{,}612$ nicht $\beta = 1$, wie in I, S. 758 und 775 angegeben war. Also ist der negative Träger in der reinen Flamme nur während 5 Proz. der ganzen Ladungszeit frei, wenn man $\beta K_2 = 1320$ annimmt. — Es ist aber, im Gegensatz zu I, S. 776 und 783, dann kein eindeutiger Schluß mehr möglich, daß größere Werte von βK_2 mit der Zachmannschen Leitfähigkeitsmessung in Widerspruch stehen würden.

zuverlässigeren Beobachtungsmaterial ermittelt (I. Tab. XI bis XIV); a/α zeigte sich hierbei nahezu unabhängig vom Atomgewicht. — Die übrigen Resultate der Arbeit I, nämlich die vollständige Erklärung der verschiedenen Atomgewichtsbeziehungen zur Wanderung und zur Leitfähigkeit, sowie zur Stromspannungscharakteristik (I, S. 758—762), ferner der Grund der Gleichheit der positiven Verschiebung für alle Alkalisalze (I, S. 778) und verschiedene andere Ergebnisse kommen für das Folgende nicht unmittelbar in Frage.

II. Ziel und Gang vorliegender Arbeit

6. Endziel: Die Charakteristikberechnung

Es wurde bereits in der Abhandlung I (S. 757) darauf hingewiesen, daß eine Erweiterung des Reaktionsansatzes der Gleichung (3) dahin führen müßte, in der Gleichung (2)

$$\beta = \frac{\Delta_W}{\Delta_W + \Delta_N}$$

den Zähler und Nenner gesondert zu berechnen und in die einzelnen Komponenten zu zerlegen, so daß die Dauer des Ladungszustandes des einzelnen Trägers bestimmbar würde und weiter müßte in der Gleichgewichtsgleichung [I, Gleichung (13)]

$$a n q (1 - \beta) = \alpha \beta^2 n^2 q^2 , \tag{8}$$

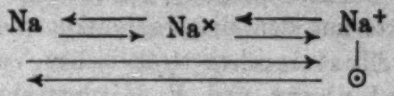
der Koeffizient a und α einzeln berechenbar werden. Ist dies aber erreicht, so muß sich hieraus der bisher lediglich durch die empirische Smithells-, Wilson-, Dawsonsche Gleichung ergebende Stromspannungsverlauf quantitativ berechnen lassen und aus dem Ergebnis selbst die Zulässigkeit der Annahmen gestützt werden, wenn sich Übereinstimmung mit dem Verlauf der aus den spezifischen Flammenkonstanten berechneten Charakteristik ergibt.

Bei Durchführung dieses Planes bin ich durch häufige, eingehende Besprechungen und Beratungen von meinem Kollegen G. Jaffé wesentlich unterstützt worden, wofür ich ihm herzlich zu danken habe.

7. Die Annahmen, die der Erweiterung der Theorie zugrunde liegen

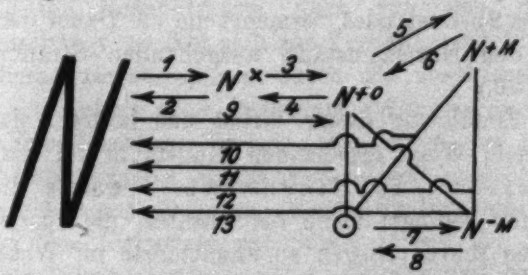
Der sich hier zunächst ohne jede Hypothese ergebende Weg ist, die Gleichgewichte, welche die Sahasche Theorie im

thermodynamischen Ansatz formuliert, als Reaktionsgleichungen anzusetzen, also etwa für Na, wenn Na den Grundzustand, $Na^{\times}$ den $2p$-Zustand und N^{+} bzw. $\odot$ den Trägerzustand bezeichnet:



Die Reaktionsgleichungen enthalten dann bei ihrer Auflösung den Zusammenhang zwischen den Dissoziationskonstanten und den Reaktionskonstanten, welche den Übergang aus und in die stationären Zustände bedingen. Geht man vom Grundzustande des Na-Atomes aus und nimmt den alle anderen Zwischenstufen bei weitem überragenden mittleren $2p$-Zustand als allein und wesentlich in Betracht kommend an, so würden 6 Konstanten auftreten, von denen 2 die Rekombination der Träger bedingen. (Vgl. Nr. 12 und 13.)

Berücksichtigt man, den Ansatz erweiternd, daß Anhängungen an neutrale Atome stattfinden, so wird die Zahl der Konstanten von 6 auf 13 vermehrt und es entsteht die Aufgabe, alle 13 Konstanten quantitativ zu bestimmen. Das Schema der Reaktion bei Berücksichtigung der Anhängungen wird dann folgendes:



Hier bezeichnet der Index $+0$ den freien positiven, $+M$ den angelagerten positiven, $\odot$ das Elektron, $-M$ den angelagerten negativen Zustand.

Nun ist durch R. Ladenburg[1]) und seine Mitarbeiter in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen zuerst gezeigt, daß

1) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys.-G. 1913, Naturw. S. 585. 1923; R. Ladenburg und M. Reiche, Naturw. 12. S. 672. 1924 (Planck-Heft); ferner W. Thomas, Ztschr. f. Phys. 24. S. 169. 1924.

die Reaktionskonstante, welche die Rückkehr des $2p$-Zustandes der Alkaliatome in den Normalzustand bestimmt, quantitativ gleich der nach der klassischen Lorentzschen Elektronentheorie berechneten Strahlungsdämpfung des Elektrons ist. Der Nachweis erfolgte aus den Dispersionskonstanten unter Hinzuziehung der Einsteinschen statistischen Verteilung. Auch ist von R. Ladenburg und R. Minkowski[1]) der gleiche Schluß aus Versuchen des letzteren[2]) über die magnetische Drehung der Polarisationsebene der D-Linien des Na-Dampfes gezogen worden. Weiter aber hat eine quantitative Messung des Wertes dieser Reaktionskonstante neuerdings rein experimentell durch Ellett und Wood[3]) einen Wert ergeben, der etwa um 17 Proz. den theoretischen Wert übersteigt, welchen die Strahlungsdämpfung ergeben hatte. Dieser Wert weicht um 40 Proz. von einem von Kerschbaum[4]) erhaltenen ab. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß hier verschiedene Verweilzeiten gemessen worden sind (die Verweilzeit ist ja hier das Reziproke der Reaktionsgeschwindigkeit). Aus verschiedenen Gründen scheint mir der Wert von Ellett und Wood, die bei unserer Betrachtung allein in Betracht kommende Reaktionsgeschwindigkeit, nämlich die reziproke Dauer des $2p$-Zustandes zu ergeben, während der größere Wert von Kerschbaum die Dauer des $2p$-Zustandes vermehrt um die Dauer der bei Rückkehr in den Normalzustand ausgehenden Strahlung angibt. (Vgl. Nr. 20.)

Die Einführung dieser direkt und indirekt sich auf verschiedenstem Wege ergebenden Konstante ist die *einzige* neue, *wesentliche Hinzunahme*, welche die folgende Erweiterung bedingt: Denn die Ansätze, die zu den weiteren Konstanten führen, liegen so unmittelbar im Wesen der Annahme der Sahaschen Theorie, daß sie als kinetische Formulierung der thermodynamischen Annahmen bezeichnet werden können. Da nämlich die Sahasche Theorie für die Erreichung der einzelnen Quantenzustände im thermodynamischen Gleichgewicht die Anregungsenergien als maßgebend annimmt, diese

1) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. 6. S. 153. 1921.
2) R. Minkowski, Ann. d. Phys. 66. S. 206. 1921.
3) A. Ellett u. R. W. Wood, Journ. opt. Soc. Am. 10. S. 427. 1925.
4) H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. 79. S. 465. 1926.

aber kinetisch durch die Stöße zweiter Art bestimmt werden, so müssen sich die Reaktionskonstanten, die zur Erreichung der verschiedenen Energieniveaus führen, verhalten, wie die Zahl der Stöße, welche hinreichende Relativenergie enthalten, um das Atom in die betrachteten Energiezustände zu versetzen. Es muß also in dem Schema

$$\mathrm{Na} \xrightarrow{\lambda} \mathrm{Na}^{\times}\ \mathrm{Na}^{+}$$
$$\xrightarrow[\lambda_0]{} \quad \odot$$

λ/λ_0 sich verhalten, wie die Zahl der Stöße mit dem Energieverhältnis $n(g^{\times} g^{+})/n(g^{+} g^{\infty})$, wobei $n(g^{\times} g^{+})$ die Zahl der Stöße bedeutet mit der Relativenergiezwischen der Grenze, die zur Anregung des $2p$-Zustandes führt und derjenigen, die zur Ionisation führt, während $n(g^{+} g^{\infty})$ die Stöße der Relativgeschwindigkeit umfaßt, deren untere Grenze die Ionisationsenergie bestimmt.

Da nun die Relativkonzentration des $N^{\times}$-Zustandes durch die Boltzmannsche Gleichung $N^{\times} = N^{0} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ gegeben ist und die Konzentration der geladenen Träger durch die als Erweiterung der Boltzmannschen Gleichung auffaßbare Reaktionsisotherme der Sahaschen Gleichung ebenfalls festgelegt ist, die Konzentration aber von den Reaktionskonstanten abhängt, so läßt sich das Verhältnis $N^{\times}/N^{0}$ sowohl, wie die Dissoziationskonstante durch die *Reaktionskonstanten ausdrücken. Ist dann eine Reaktionskonstante* ($\lambda^{\times}$) *absolut bekannt, das Verhältnis der übrigen aber durch das angegebene Verhältnis der Stoßzahlen errechenbar, so sind sämtliche 6 Konstanten des Schemas 1 festgelegt.* Eindeutig bestimmt ist dann auch weiter der Nutzeffekt der Stöße. Denn der Nutzeffekt ist $\lambda^{0}/n(g_{+} g_{\infty})$ bzw. $\lambda/n(g_{\times} g_{+})$, wo Zähler und Nenner absolute Zahlen sind. Da nun die Häufigkeit der Erreichung des Ionisationsniveaus zu dem der Erreichung des $2p$-Niveaus sich verhalten soll wie die Zahl der Stöße mit jeweilig hinreichender Energie, so ist der Nutzeffekt für diejenigen Stöße, welche zu diesen stationären Zuständen führen, notwendig der gleiche.

8. Die Reaktionen bei Anlagerungen

Hiermit ist aber noch nicht die Reaktion beherrscht, welche das Atom bzw. das Elektron in den Anlagerungszustand

führt. Diese Anlagerungen sind, wie aus Abhandlung 1 hervorgeht, von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Flammenleitung; am extremsten zeigte sich dies im Falle der reinen Flamme. Es zeigte sich, daß in der reinen Flamme die Zahl der Rekombinationen von Trägern verschiedenen Vorzeichens, bzw. Vorzeichenwechsel, sehr klein ist, gegenüber der Zahl der Anlagerungen. Man wird also ein Gleiches, auch bei relativ geringer Konzentration der Metallatome erwarten können, so daß die Zahl der Massenwechsel die der Ladungswechsel überwiegt. Die Erweiterung der Reaktionsgleichungen auf die Anlagerungen läßt sich nur durch sukzessive Lösung der Differentialgleichungen erreichen. Um die hierbei auftretenden sieben neuen Konstanten zu bestimmen, wird für die Zahl der Rekombinationen im freien und angelagerten Zustand angenommen, daß sie sich verhalten wie das Verhältnis der Summen der Beweglichkeiten in diesen Zuständen. Die Theorie der Rekombination von Langevin, sowie die von J. J. Thomson zeigt, daß ceteris paribus diese Proportionalität erfüllt ist. Es ist also $\lambda^{+0,\odot}/\lambda^{+M,\odot} = (K_{+0} + K_\odot)/(K_{+M} + K_\odot)$, wo $\lambda^{+0,\odot}$ die Reaktionskonstante zwischen freiem positiven und Elektronenzustand und $\lambda^{+M,\odot}$ die Reaktionskonstante zwischen angelagertem positiven und Elektronenzustand und K_{+0} die freie, K_{+M} die angelagerte Beweglichkeit des positiven Trägers, $K_\odot$ die Beweglichkeit des Elektrons ist. (Vgl. Nr. 15.)

9. Arbeit der Heraussprengung positiver Kerne

Der Bruchteil der Anlagerung ist durch das β_M der Formel 7, Tab. 12, der Arbeit I gegeben. Die Energie, die notwendig ist, um aus einem solchen Kondensationsprodukt, wie es hier vorliegt (es handelt sich um etwa 17 Flammenmoleküle, die das Na-Atom umgeben (I, S. 780), das Na-Atom herauszusprengen wird nach dem Vorgang von J. J. Thomson erhalten unter Benutzung einer Methode von Maxwell. Der Nutzeffekt, den hier die Stöße von hinreichender Relativenergie besitzen, ist viel größer zu erwarten, als der Nutzeffekt der Stöße, welcher im Falle der Ionisation neutraler Atome auftritt. Denn die Sprengung der positiven und negativen Ladung wird im allgemeinen durch einen Stoß nur stattfinden, wenn dieser senkrecht zu den Kraftlinien stattfindet, welche im Atom das

Elektron mit dem positiven Kern verbinden. Der relativ kleine Nutzeffekt, den Fräulein Sponer[1]) für die Ionisation durch die Stöße zweiter Art festgestellt hat, der in der Größenordnung durchaus mit dem hier nach Nr. 22 erhaltenen Nutzeffekt übereinstimmt, spricht dafür, daß beim neutralen Atom ein sehr kleiner Winkelbereich der Stoßrichtung zur Kraftlinienrichtung im Innern des gestoßenen Atoms wirksam ist.

Bei der Herausprengung des geladenen Kerns aus der Kondensationshülle dagegen wird man erwarten können, daß jeder Stoß, der mit hinreichender Energie erfolgt, um die Hülle zum Abdampfen oder zum Zersprengen zu bringen, auch wirksam ist, denn der Stoß gegen den geladenen Körper ist durch die Influenzierung einer entgegengesetzten Ladung im neutralen stoßenden Molekül optimal gerichtet und beschleunigt. Es wird deshalb der Nutzeffekt für die Freimachung der positiven Kerne aus den Clusters wohl sicher nahe gleich 1 gesetzt werden können. (Vgl. hierzu Nr. 17, 22, 24.)

10. Arbeit zur Herausprengung von Elektronen

Für die Bestimmung der Energie, welche zur Freimachung eines Elektrons, das sich an ein Gasatom angelagert hat, erforderlich ist, lassen sich die Berechnungsprinzipien, die für die positiven Träger im letzten Paragraph angegeben wurden, nicht verwerten. Denn die Annahme, daß das geladene Atom, welches Moleküle um sich herumlagert, sich wie eine geladene Kugel verhält, welche elektrische Bilder in Nachbarkugeln influenziert, ist wohl für 2 Moleküle von gleicher Größenordnung der Dimensionierung möglich, aber wegen des Dimensionsunterschiedes des Elektrons zum Molekül für Elektronen nicht möglich. Für ein Elektron verhält sich die Oberfläche eines Moleküls nicht annähernd wie eine Kugel. Eine theoretische Berechnung ist aber auch nicht erforderlich, da Experimente vorliegen, deren Deutung wohl eindeutig zu dem Wert der Energie führt, welcher zur Befreiung eines Elektrons, das in der Hülle eines Atoms stecken geblieben ist, notwendig ist. Diese Experimente sind von Åkesson[2]) ausgeführt worden und

1) H. Sponer, Ztschr. f. Phys. 7. S. 185. 1921.
2) N. Åkesson, Lunds Arskrift 12. S. 11. 1916.

zwar gerade auch für Stickstoff, Kohlensäure und Methan, die in der Flamme auftreten.

Åkesson zeigte, daß der erste unelastische Stoß, welchen Elektronen beim Eintritt in ein Gas dieser Zusammensetzung erleiden, im Mittel bei 2,5 Volt liegt. Es wird für sehr langsame Elektronen vollkommene Trägerabsorption festgestellt, für schnellere ein Geschwindigkeitsverlust von 2,5 Volt, beim Durchsetzen der äußeren Region des Gasmoleküls.

Für die Freimachung eines Elektrons, das an oder in der äußeren Hülle eines neutralen Moleküls eines Gasgemisches von CO, N, CH absorbiert ist, genügen also 2,5 Volt Stoß Energie. (Vgl. Nr. 23—25.)

11.

Zusammenfassend kann man die Überlegungen dieses Kapitels, die im nächsten Kapitel in mathematische Form gebracht werden, dahin kennzeichnen: Lediglich die *Einführung* des Zahlenwertes der Reaktionskonstante der Lichtemission *der D-Linie* ist *eine wesentlich neue Hinzunahme* zu den kinetisch-thermodynamischen Grundlagen meiner Theorie der Flammenleitung. *Alle übrigen* in Nr. 7—10 zur Erweiterung eingeführten weiteren Annahmen sind so unmittelbar aus dem thermodynamischen Reaktionsansatz [Gleichung (8) dieser, (12) der Arbeit I] einerseits, der Sahaschen Einführung der Ionisationsarbeit in die Nernstsche Reaktionsisotherme andererseits erhalten, daß sie nicht eigentlich als neue Annahmen, sondern *als erweiterte Ansätze unter gleichen Annahmen anzusehen sind.*

III. Die Gleichungen für die Reaktionskonstanten, Verweilzeiten, Rekombinationen und Wechselzahlen

In folgendem wird das Problem insofern vereinfacht, als von dem Zustande ausgegangen wird, in dem bereits NaCl in Na + Cl zerfallen ist. Dann ist das Gleichgewicht durch das Schema in Nr. 7 gekennzeichnet, und die Zahl der freien, neutralen Atome ist als fest gegeben zu betrachten.

Sind N freie neutrale Alkaliatome im Kubikzentimeter vorhanden, die im Gleichgewicht sind mit

$N^{\times}$-Atomen im $2p$-Zustand

und mit

N^+ positiven Atomen und in gleicher Zahl negativen

und ist die Konzentration

$$c = N/\mathfrak{N},$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Flammenmoleküle pro Kubikzentimeter ist, so ist, unter der Voraussetzung, daß bei dieser hohen Temperatur gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewicht alle anderen, reaktionsbestimmenden Kräfte klein sind

$$c^\times = c\, e^{-h\nu/kT}$$

die Konzentration der angeregten Atome. Aus der bekannten Ionisationsspannung $h\nu$ und der Boltzmann-Planckschen Konstanten k ist demnach diese Konzentration $c^\times$ gegeben. Ferner ist [vgl. 12 Gleichung (9)] in

$$(c^+)^2 = \varkappa_{13}\, c$$

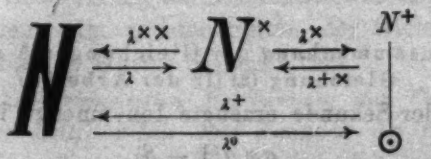
die Ionenkonzentration c^+ ebenfalls bekannt (vgl. Nr. 1 dieser Arbeit) durch die in Arbeit I aus der Sahaschen Theorie unter Zuhilfenahme der Quadratwurzelbeziehung zum Atomgewicht errechneten Dissoziationskonstanten $\varkappa_{13}$; dann sind also

$$N = c\,\mathfrak{N}, \quad N^\times = c^\times\,\mathfrak{N} \quad \text{und} \quad N^+ = c^+\,\mathfrak{N}$$

gegebene Größen.

12. Beziehung der Reaktions- zu den Dissoziationskonstanten

Wird zunächst von einer Anlagerung der freien, geladenen Träger an neutrale Atome abgesehen, dann haben wir die Reaktion, mit den an die Übergänge herangeschriebenen Konstanten.



Voraussetzung für dieses Schema ist, daß zwischen Grundzustand und Ionisationszustand *ein* Zustand, nämlich der $2p$-Zustand, alle anderen Zwischenzustände physikalisch so weitgehend überragt, daß ihr Einfluß vernächlässigt werden kann. Dann besagt das Schema: Es sind N neutrale Atome

im Grundzustand (Zustand I) im Gleichgewicht mit $N^{\times}$-Atomen im $2p$-Zustand (Zustand II) und mit N^{+}-Trägern (Zustand III). In diesem Gleichgewichtszustand finden alsdann $N\lambda$ Anregungen des $2p$-Zustandes, $N^{\times}\lambda^{\times\times}$ Rückbildungen, also D-Linienemissionen statt. Ferner entstehen $\lambda^{0}N$-Ionisationen aus dem Grundzustand und $\lambda^{+}\frac{N^{+2}}{\mathfrak{N}}$ Rekombinationen in den Grundzustand, wenn $\mathfrak{N}$ die Zahl der Gasmoleküle pro Kubikzentimeter bedeutet (die Division durch die Loschmidtsche Zahl ist dadurch bedingt, daß die aus der Abhandlung I herübergenommenen Dissoziationskonstanten $\varkappa$, die zur Bestimmung der λ^{+} wesentlich dienen, sich nicht auf die Zahl der Na-Atome, sondern auf Konzentrationen pro Zahl der Gasmoleküle $\mathfrak{N}$ beziehen). Auch die Reaktionen aus dem $2p$- in den Ionisationszustand und zurück sind durch die Konstanten $\lambda^{\times}$ und $\lambda^{+\times}$ berücksichtigt. Dann ist im Gleichgewichtszustand:

$$(A)\quad \begin{cases} 1.\ \dfrac{dN}{dt} = -(\lambda+\lambda^{0})N + \lambda^{\times}_{\times}N^{\times} + \lambda^{+}\dfrac{N^{+2}}{\mathfrak{N}} = 0, \\ 2.\ \dfrac{dN^{\times}}{dt} = \lambda N - (\lambda^{\times}+\lambda^{\times\times})N^{\times} + \lambda^{+\times}\dfrac{N^{+2}}{\mathfrak{N}} = 0, \\ 3.\ \dfrac{dN^{+}}{dt} = \lambda^{\times}N^{\times} + \lambda^{0}N - (\lambda^{+}+\lambda^{+\times})\dfrac{N^{+2}}{\mathfrak{N}} = 0; \end{cases}$$

die Auflösung dieser Gleichungen ergibt:

$$(9)\qquad \frac{N^{+2}}{N\mathfrak{N}} = \frac{c^{+2}}{c} = \varkappa_{12} = \frac{\lambda\lambda^{\times}+\lambda^{0}(\lambda^{\times}+\lambda^{\times\times})}{\lambda^{+\times}\lambda^{\times\times}+\lambda^{+}(\lambda^{\times}+\lambda^{\times\times})},$$

wo $\varkappa_{12}$ die Dissoziationskonstante (I, Tab. 10) ist. Ferner ist

$$(10)\qquad \frac{N^{\times}}{N} = \frac{c^{\times}}{c} = \varkappa_{12} = \frac{\lambda(\lambda^{+}+\lambda^{+\times})+\lambda^{0}\lambda^{+\times}}{\lambda^{\times\times}(\lambda^{+}+\lambda^{+\times})+\lambda^{\times}\lambda^{+}} = e^{-\frac{h\nu_{12}}{kT}}.$$

13. Zusammenhang der Gleichungen A mit der Gleichung (8) (12 der Arbeit I)

Die in der Sekunde erzeugte Ionenmenge in Gleichung (8)

$$anq(1-\beta)$$

bezieht sich auf die Zahl n der zerstäubten Na-Atome im Kubikzentimeter die zum Teil noch im Molekülverband sind. N dagegen in den Formeln (9) und (10) ist die Zahl der freien Na-Atome. Ist y der aus der Tab. 10 der Arbeit I bekannte Dissoziationsgrad, so ist $ny = N$ und

$$a\,q\,(1-\beta) = (\lambda_0 + \lambda^{\times}\,\varkappa_{12})\,y \tag{11}$$

und die Rekombinationskonstante

$$\alpha = \frac{\lambda^{+} + \lambda^{+\times}}{\mathfrak{N}}, \tag{12}$$

demnach

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{(\lambda_0 + \lambda^{\times}\,\varkappa_{12})\,y\,\mathfrak{N}}{(\lambda^{+} + \lambda^{+\times})\,q\,(1-\beta)}. \tag{13}$$

14. Bestimmbarkeit sämtlicher Reaktionskonstanten

Die Erweiterung der Fragestellung gegenüber der der Arbeit I liegt nach Nr. 13 demnach in folgendem: Es ist mit Hilfe der drei aus den Reaktionsgleichungen (A) sich ergebenden Beziehungen zu der Dissoziationskonstanten $\varkappa_{13}$ bzw. der Anregungskonstanten $\varkappa_{12}$ die Rekombinationskonstante α zu ermitteln.

Bekannt ist

$$\varkappa_{13},\ \varkappa_{12},\ \lambda^{\times\times}.$$

Unbekannt ist

$$\lambda,\ \lambda^{0},\ \lambda^{\times},\ \lambda^{+} + \lambda^{+\times};$$

da aber die Bruchteile λ_i der in Reaktion tretenden N_i sich verhalten werden (vgl. Nr. 7) wie die Zahl der Stöße mit hinreichender Relativenergie, so treten, wenn g_i die kritischen Geschwindigkeiten sind, zu den 3 Gleichungen (A) die zwei weiteren

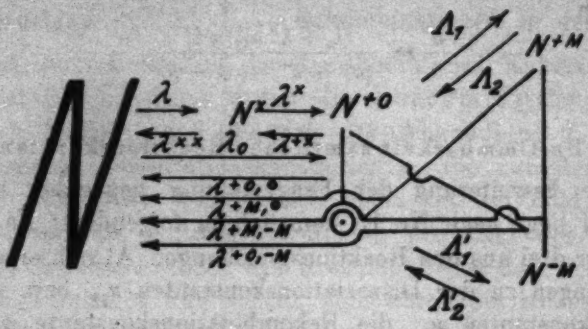
$$\frac{\lambda}{\lambda^{0}} = \frac{n\,(g^{\times}\,g^{+})}{n\,(g^{+}\,g^{\infty})} \quad \text{und} \quad \frac{\lambda^{\times}}{\lambda^{0}} = \frac{n\left[\sqrt{g^{+2} - g^{\times 2}},\ g_{\infty}\right]}{n\,(g^{+}\,g^{\infty})}, \tag{14}$$

also sind zur Bestimmung der 4 Unbekannten die 4 Gleichungen vorhanden, denn die rechten Seiten der Gleichung (14) sind aus der kinetischen Gastheorie erhältlich.

Aus der experimentellen Bestimmung der Verschiebung und derjenigen der Leitfähigkeit sind demnach bei Hinzunahme der reziproken Verweilzeit der Na-Linie, die experimentell und theoretisch bestimmbar ist, sämtliche Reaktionskonstanten in der Flamme quantitativ erhältlich unter Annahmen, die im wesentlichen die der Sahaschen Theorie sind: Also Stöße zweiter Art, in ihrer Wirksamkeit bestimmt durch die Energieniveaus der zu erreichenden Zustände.

15. Die Reaktionsgleichungen bei Berücksichtigung der Anhängungen der freien Träger an Flammenmoleküle

Berücksichtigt man die Assoziationen der freien Elektronen und freien positiven Na-Atome an neutrale Gasmoleküle, so wird das Schema der Übergänge das folgende



Hier bedeutet Λ_1 die Reaktionskonstante der freien positiven Träger N^{+0} für die Anlagerung an die Gasmoleküle, so daß

$$\Lambda_1 N^{+0} \longrightarrow N^{+M}$$

von dem freien in den angelagerten Zustand übergehen.

Es bedeutet Λ_2 die Konstante für die umgekehrte Reaktion, d. h. die Abspaltung eines freien Trägers vom Gasmolekül. Λ_1', Λ_2' sind die entsprechenden Konstanten für die Anlagerung und Wiederfreimachung der Elektronen.

Die so entstehenden 4 Arten geladener Träger ergeben 4 Kombinationen für die Rekombination. Die Rekombinationskonstanten sind benannt:

$$\lambda^{+0,\odot},\ \lambda^{+0,-M},\ \lambda^{+M,\odot},\ \lambda^{+M,-M},$$

wobei $\lambda^{+0,\odot}$ bedeutet: Rekombinationskonstante des freien positiven Trägers mit dem freien Elektron,

„ $\lambda^{+M,\odot}$ „ Rekombinationskonstante des angelagerten positiven Trägers mit dem freien Elektron,

„ $\lambda^{+0,-M}$ „ Rekombinationskonstante des freien positiven Trägers mit dem angelagerten Elektron,

„ $\lambda^{+M,-M}$ „ Rekombinationskonstante der beiden angelagerten Träger.

Die beiden Gleichungen (A 1) und 2) bleiben unverändert; die Gleichung (3) aber spaltet sich dann in vier neue und zwar ist aus dem Schema abzulesen

$$(B)\quad \begin{cases} (1)\ \dfrac{dN^{+0}}{dt} = \lambda^0 N + \lambda^{\times} N^{\times} + A_2 N^{+M} - A_1 N^{+0} \\ \qquad\qquad - \dfrac{\lambda^{+0,-M}}{\mathfrak{N}} N^{+0} N^{-M} - \dfrac{\lambda^{+0,\odot}}{\mathfrak{N}} N^{+0} N^{\odot}, \\ (2)\ \dfrac{dN^{+M}}{dt} = A_1 N^{+0} - A_2 N^{+M} - \dfrac{\lambda^{+M,\odot}}{\mathfrak{N}} N^{+M} N^{\odot} \\ \qquad\qquad - \dfrac{\lambda^{+M,-M}}{\mathfrak{N}} N^{+M} N^{-M}, \\ (3)\ \dfrac{dN^{\odot}}{dt} = \lambda_0 N + \lambda^{\times} N^{\times} + A_2' N^{-M} - A_1' N^{\odot} \\ \qquad\qquad - \dfrac{\lambda^{\odot,+0}}{\mathfrak{N}} N^{\Theta} N^{+0} - \dfrac{\lambda^{\odot,+M}}{\mathfrak{N}} N^{\odot} N^{+M}, \\ (4)\ \dfrac{dN^{-M}}{dt} = A_1' N^{\odot} - A_2' N^{-M} - \dfrac{\lambda^{-M,+0}}{\mathfrak{N}} N^{-M} N^{+0} \\ \qquad\qquad - \dfrac{\lambda^{-M,+M}}{\mathfrak{N}} N^{-M} N^{+M}. \end{cases}$$

Hier ist die Gleichung

$$(1) + (2) = (3) + (4)$$

und im Gleichgewicht ist jede der Gleichungen gleich Null. Ferner ist

$$\frac{N^{\odot}}{N^{-M}} = \left(\frac{\beta^0}{\beta^M}\right)_- = \delta,$$

denn β^0 ist der Bruchteil der Zahl der freien Elektronen zur Zahl der freien Metallatome und β^M ist der Bruchteil der Zahl der angelagerten Elektronen zur Zahl der freien Metallatome.

Beide Zahlen sind nach I, Tab. 12, bekannt.

Außerdem ist

$$N^{+} = N^{\odot} + N^{-M}$$

demnach

$$(15)\qquad N^{\odot} = N^{+} \frac{\delta}{1+\delta}; \qquad N^{-M} = N^{+} \frac{1}{1+\delta}.$$

Eine genau gleiche Beziehung gilt für die positiven Träger, so daß, wenn

$$\left(\frac{\beta^0}{\beta^M}\right)_+ = \Delta$$

(16) $$N^{+\odot} = N^{+}\frac{\Delta}{1+\Delta}; \qquad N^{+M} = N^{+}\frac{1}{1+\Delta}.$$

Um die Gleichungen auszuwerten, wird folgendermaßen eine sukzessive Lösung erreicht. Man setzt zunächst $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$. Dadurch fällt diese Anlagerung fort. Es wird dann mit Hilfe der Beziehungen (15) und (16) N^{O} und N^{-M} durch N^{+} ersetzt. Dann wird ersichtlich, daß Gleichung A 3 erhalten bleibt, nur daß der Koeffizient der Rekombination sich geändert hat und zwar ist

(17) $$\lambda^{+} + \lambda^{+\times} = \frac{\lambda^{+,-M} + \lambda^{+,\odot}\delta}{1+\delta}.$$

Ferner ist nach der Voraussetzung der Nr. 8

(18) $$\frac{\lambda^{+,-M}}{\lambda^{+,\odot}} = \frac{K_+ + K_{-M}}{K_+ + K_\odot}$$

oder

(18′) $$\lambda^{+,-M} = \frac{K_+ + K_-}{K_+ + K_\odot}\lambda^{\odot},$$

wo

$$\lambda^{+\odot} = \frac{\lambda^{+}(1+\delta)}{\delta + \frac{K_+ + K_-}{K_+ + K_\odot}},$$

wo K_+ die mittlere Beweglichkeit des positiven Trägers,
„ K_{-M} „ „ „ „ negativen „
„ $K_\odot$ „ „ „ „ freien Elektrons ist.

Die unbekannten $\lambda^{+,-M}$ und $\lambda^{+,\odot}$ sind also aus der Gleichung (17) und (18′) erhältlich.

Um Δ_2' zu erhalten, wird wieder die Stoßzahl berechnet für diejenigen Gasmoleküle, welchen das Potential der Ablösungsarbeit zukommt. Die Ablösungsarbeit wird den Experimenten des Hrn. Åkesson, wie in Nr. 10 ausgeführt wurde, entnommen. Dann ergibt die Gleichung B 4 die Größe Δ_1'.

Nachdem so die durch $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$ vereinfachten Ausdrücke gewonnen sind, wird diese Vereinfachung aufgegeben. Dann wird

$$\lambda^{+} + \lambda^{+\times} = \left[\frac{\lambda^{+O,-M}\Delta + \lambda^{+M,-M}}{\Delta+1}\right]\frac{1}{\delta+1} + \left[\frac{\lambda^{+O,\odot}\Delta + \lambda^{+M,\odot}}{\Delta+1}\right]\frac{\delta}{\delta+1}$$

nenne ich

(19) $$\frac{\lambda^{+0,-M}\Delta+\lambda^{+M,-M}}{\Delta+1}=A;\quad \frac{\lambda^{+0,\odot}\Delta+\lambda^{+M,\odot}}{\Delta+1}=B,$$

so wird

$$\lambda^{+}+\lambda^{+\times}=\frac{A+B\delta}{\delta+1}.$$

Vergleicht man (17) und (19), so ist ersichtlich

$$\lambda^{+,-M}=A=\frac{\lambda^{+0,-M}\Delta+\lambda^{+M,-M}}{\Delta+1};$$

$$\lambda^{+,\odot}=B=\frac{\lambda^{+0,\odot}\Delta+\lambda^{+M,\odot}}{\Delta+1},$$

wobei die linken Seiten aus Gleichungen (17) und (18') gegeben sind. Ferner ist

(20) $$\frac{\lambda^{+0,-M}}{\lambda^{+M,-M}}=\frac{K^{+0}+K^{-M}}{K^{+M}+K^{+M}};\quad \frac{\lambda^{+0,\odot}}{\lambda^{+M,\odot}}=\frac{K^{+0}+K^{\odot}}{K^{+M}+K^{\odot}},$$

so daß

(21) $$\lambda^{+0,-M}=\frac{\lambda^{+,-M}(\Delta+1)}{\Delta+\frac{\lambda^{+M,-M}}{\lambda^{+0,-M}}}\quad \text{ist},$$

wo $\lambda^{+,-M}$ aus Formel (18') zu entnehmen ist und

(22) $$\lambda^{+0,\odot}=\lambda^{+M,0}=\lambda^{+,\odot}$$

wegen der Größe von $K^{\odot}$ wird.

Außerdem ist

(23) $$\frac{\lambda^{0}}{\Delta_1}=\frac{n(g^{+}g^{\infty})}{n(g^{0'}g^{\infty})},$$

wo $g^{0'}$ die Relativgeschwindigkeit ist, die der Ablösungsarbeit des positiven Trägers von den angehängten Molekülen zukommt.

Man erhält also aus den Gleichungen (17), (18'), (21—23) sämtliche Rekombinationskonstanten für den freien und für den angelagerten Zustand der Träger.

Aus der relativen Stoßzahl (im Vergleich mit der Zahl der zur Ionisation führenden Stöße), welchen die Ablösungsenergie zukommt, *erhält man die für die Zahl der Anhängungen und Ablösung maßgebenden Koeffizienten:*

$$\Delta_1,\ \Delta_2,\ \Delta_1',\ \Delta_2'.$$

Daß nur bei Kenntnis aller dieser Zahlen ein quantitatives Berechnen der Stromspannungscharakteristik möglich ist, ist leicht ersichtlich und wird im letzten Kapitel behandelt.

16. Zahl der Stöße, die das Atom vom Grundzustand in höhere Energiezustände führen

Die Stoßzahl pro Sekunde, die ein Molekül m von beliebiger Geschwindigkeit mit Molekülen m_1 erfährt, wenn die *Relativgeschwindigkeit* g zwischen den Grenzen $g_1 g_2$ liegen soll, ist nach Boltzmann[1]), wenn σ den Stoßradius bezeichnet

$$n(g_1 g_2) = \frac{\pi}{n} \sigma^2 \int f d\omega \int F_1 g d\omega_1 .$$

Die Integration nach $d\omega$ ist über alle Geschwindigkeiten ξ, η, ζ zu erstrecken und nach $d\omega_1$ über alle Werte, bei denen

$$g_1^2 < g_2^2 \quad \text{oder} \quad (\xi_1 - \xi)^2 + (\eta_1 - \eta)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2 < g_2^2$$

ist.

Nach Formel 41 und 42 bei Boltzmann ist

$$f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = n \sqrt{\frac{h'^3 m^3}{\pi^3}}\, e^{-h' m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

$$F(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = n_1 \sqrt{\frac{h'^3 m^3}{\pi^3}}\, e^{-h' m_1 (\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)}\, d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 ,$$

wo h' die Boltzmannsche Konstante pro Mol $h' = \frac{1}{2RMT}$ ist. Es kommt aber nicht auf die Geschwindigkeiten, sondern auf die Relativgeschwindigkeiten an. Führt man statt der Komponenten der Geschwindigkeit, die der Relativgeschwindigkeit, welche wir $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ nennen ein, wo $(\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2) = g^2$ ist, dann wird

$$\xi_1 = \xi + \mathfrak{x}; \qquad \eta_1 = \eta + y; \qquad \zeta_1 = \zeta + \mathfrak{z}.$$

Die Rechnung ist bei L. Meyer, Gastheorie, S. 69 im Prinzip durchgeführt. Um zu einer für die numerische Rechnung brauchbaren Formel zu gelangen, empfiehlt sich (ein Hinweis, den ich Hrn. Kollegen Jaffé verdanke) die Einführung von weiteren Hilfskoordinaten für die Größen

$$\sqrt{m + m_1}\, \xi + \frac{m_1}{\sqrt{m + m_1}} C \quad \text{und} \quad \frac{m m_1}{m + m_1} = \mu .$$

Man erhält dann nach einiger Rechnung die Gleichung

$$n(g_1 g_2) = 2 n_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{h' \mu}{\pi}} \left\{ \left| g^3 e^{-h' \mu g^2} \right|_{g_2}^{g_1} + \frac{1}{h' \mu} \left| e^{-h' \mu g^2} \right|_{g_2}^{g_1} \right\} .$$

1) L. Boltzmann, Gastheorie, Formel 59. S. 67.

Wenn h' die Boltzmannsche Konstante pro Mol, k die Boltzmann-Plancksche Konstante pro Molekül ist, so ist

$$h' \mu g^2 = \frac{h\nu}{kT},$$

wo h die Plancksche Wirkungskonstante ist. Dann wird

$$(24) \quad \begin{cases} n(g^{\times}\, g^{\infty}) = \dfrac{2\sqrt{\pi}\, n_1 \sigma^2}{\sqrt{h'\mu}} \\ \left[\left(\dfrac{h\nu_{1,2}}{kT} + 1\right) e^{-h\nu_{1,2}/kT} - \left(\dfrac{h\nu_{1,2}}{kT} + 1\right) e^{-h\nu_{1,2}/kT}\right]. \end{cases}$$

Hier bedeutet $h\nu_{12}$ die Energie, die vom Grundzustande aus das Atom auf den $2p$-Zustand hebt, $h\nu_{13}$ die Energie, die es bis zum Ionisationszustand hebt.

Bei Anwendung der Formel ist zu beachten, daß der Stoßradius σ im $2p$-Zustand wesentlich größer als im Grundzustand ist. Ferner ist in $e^{h\nu/kT}$ bei der Ionisation nicht der unveränderte Wert für $h\nu_{13}/kT$ einzusetzen, der sich für ein Atom mit konstant bleibender spezifischer Wärme und konstant bleibender chemischer Konstante ergibt, sondern der Wert, der die Änderung dieser Größen berücksichtigt und sich aus der Nernstschen Reaktionsisotherme errechnet, also nicht

$$e^{h\nu/kT}, \quad \text{sondern} \quad e^{h\nu/kT - z} = \varkappa_{13},$$

wenn $\varkappa_{13}$ der nach Saha unter Hinzufügung meiner Bedingungsgleichung $\sqrt{xy} \sim A$ errechnete Dissoziationsgrad ist (vgl. Nr. 7 dieser Arbeit). Es ist deshalb die Energie

$$h\nu_{13}/kT - z$$

für die Trägerbefreiung einzusetzen, wenn $h\nu_{13}/\varepsilon$ das Ionisierungspotential, ε die Elementarladung darstellt.

17. Nutzeffekt

Wie in Nr. 9 angegeben und in 24 ausgeführt wird, kann nur im Falle der Sprengung von Kondensationsprodukten (Anhängungen) die Stoßzahl $n(g, g)$ mit dem Wirkungsgrad 1 wirkend angenommen werden. Der Wirkungsgrad in allen übrigen Fällen ist dadurch bedingt, daß nach Formel (10) sich ein Wert von $\varkappa_{12}$ ergibt, der wegen der Kleinheit von $\lambda^{\times}$ gegen $\lambda^{\times\times}$ angenähert ist,

$$\varkappa_{12} = \lambda/\lambda^{\times\times},$$

wo $\varkappa_{12} = e^{-h\nu_{12}/kT}$ bekannt, und $\lambda^{\times\times}$ ebenfalls gegeben ist. Da nun

$$\lambda/\lambda_0 = n(g^{\times} g^{+}) / n(g^{+} g^{\infty})$$

ist, so ist $\varkappa_{12}\lambda^{\times\times} = \lambda$ und der Nutzeffekt $\mathfrak{N}u = \frac{\lambda^0}{n(g^+ g^\infty)}$ ist damit festgelegt, da $n(g^{\times} g^{+})$ und $n(g^{+} g^{\infty})$ gegeben sind, also λ_0 quantitativ bestimmt ist. Damit ist dann auch der Nutzeffekt der $2p$-Anregung

$$\mathfrak{N}u = \frac{\lambda}{n(g^{\times} g^{+})}$$

gegeben.

18. Verweilzeiten, Halbzeiten und Zustandswechsel

Die mittlere Verweilzeit ϑ der Atome in einem Energiezustand ist durch die Zeit definiert, in der die Zahl dieser Atome auf den e^{ten} Teil gesunken ist.

Handelt es sich um die Umwandlung, die nur in einer Richtung, also nur nach geringerer Energie oder nur nach zunehmender stattfindet, so ist für eine Reaktion erster Ordnung

$$\vartheta = \frac{1}{\lambda}.$$

Handelt es sich aber um eine Umwandlung zweiter Ordnung, so hängt die Verweilzeit von der Konzentration ab. Denn bedeutet c die Konzentration der Na-Atome in bezug auf die Gasatome $c = \frac{N}{\mathfrak{N}}$, und $c^{+} = \frac{N^{+}}{\mathfrak{N}}$ die Ionenkonzentration, so ist

$$\frac{dc^{+}}{dt} = -\lambda^{+} c_{+}^{2}.$$

Demnach

$$\vartheta = \frac{1}{\lambda^{+} c^{+}} = \frac{\mathfrak{N}}{\lambda^{+} N^{+}} = \frac{1}{\alpha N^{+}}.$$

Wenn $\mathfrak{N}$ die Loschmidtsche Zahl bedeutet.

Geht die Atomveränderung sowohl nach einer Reaktion ersten Grades wie zweiten Grades vor sich, so wird ϑ von der Form

$$\vartheta = \frac{1}{\alpha}\int \frac{dN}{\frac{\alpha}{\mathfrak{b}} N + N^2} = \frac{1}{\alpha}\log\left(1 + \frac{\alpha(e-1)}{\mathfrak{b}N + \alpha}\right),$$

wenn α den Proportionalitätscharakter der linearen $\mathfrak{b}$ den der quadratischen Abhängigkeit bezeichnet.

Bei Umwandlung in mehrere Richtungen ist die Verweilzeit gleich der reziproken Summe der λ bzw. der λc_{+}.

Die Zustandswechsel sind nach Erhalt der Reaktionskonstanten sofort angebbar. Sie sind gleich der Summe der absoluten Beträge der Gleichgewichtsgleichungen $A + B$.

IV. Die numerische Auswertung unter Zugrundelegung einer Konzentration von $6,28 \cdot 10^{13}$ NaCl Molekülen bei 2000°

19. Die Zahl der Atome in den verschiedenen Zuständen

Nach der Tab. 10 der Arbeit I ist für diese Na-Konzentration folgende Tabelle gültig:

Tabelle 1

Dissoziationsgrad und Ladungszahl für $6,28 \cdot 10^{13}$ Na-Atome

$$
\begin{aligned}
y: NaCl &\rightleftarrows Na + Cl = 0,4 \\
x: Na &\rightleftarrows Na^+ + \odot = 1 \cdot 10^{-3} \\
\text{Dissoz. Konstante } &x^{13} = 7,13 \cdot 10^{-12} \\
&(\beta_0)_- = 2,127 \cdot 10^{-2} \\
&(\beta_M)_- = 10,97 \cdot 10^{-2} \\
&(\beta_0)_+ = 2 \cdot 10^{-3} \\
&(\beta_M)_+ = 1,25 \cdot 10^{-1} \\
&(\beta_0/\beta_M)_- = \delta = 19,38 \cdot 10^{-2} \\
&(\beta_0/\beta_M)_+ = \Delta = 1,563 \cdot 10^{-2}
\end{aligned}
$$

Hieraus ergibt sich aus den Gleichungen (15) und (16)

Tabelle 2

Zahl der Atome in den Gleichgewichtszuständen

$$
\begin{aligned}
N &= 2,64 \cdot 10^{13} \\
N^{\times} &= 1,37 \cdot 10^{8} \\
N^{+} &= 2,64 \cdot 10^{10} \\
N^{\odot} &= 4,28 \cdot 10^{9} \\
N^{-M} &= 2,21 \cdot 10^{10} \\
N^{+M} &= 2,6 \cdot 10^{10} \\
N^{+O} &= 4,06 \cdot 10^{8} \\
\mathfrak{N} &= 3,67 \cdot 10^{18}
\end{aligned}
$$

Hier bedeutet

N die Zahl der freien Na-Atome im Grundzustand,

$N^{\times}$ die Zahl der freien Na-Atome im angeregten Zustand,

N^{+O} die Zahl der freien Na-Atome im freien, +-geladenen Zustand,

N^{+M} die Zahl der freien Na-Atome im angelagerten +-Zustand,

$N^{\odot}$, N^{-M} die Zahl der freien Elektronen und der angelagerten Elektronen,

$\mathfrak{N}$ die Zahl der Gasmoleküle im cm^3.

20. Die Reaktionskonstante des $2p$-Zustandes

Die Berechnung der λ_i beruht nun vollständig auf der Zahl $\lambda^{\times\times}$, also der Reaktionskonstante des $2p$-Zustandes. Nach Ladenburg-Reiche[1]) würde aus der Theorie der Dispersionskonstanten $\lambda^{\times\times}$ gleich dem dreifachen der Dämpfungskonstanten des Leuchtelektrons sein. Wenn man die H. A. Lorenzsche Berechnung dieser Zahl zugrunde legt, nämlich

$$\lambda^{\times\times} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu_0^2}{3 m c^3} = 6{,}45 \cdot 10^7,$$

demnach

$$\vartheta^{\times\times} = 1/\lambda^{\times\times} = 1{,}55 \cdot 10^{-8}.$$

Neuerdings wurde aber experimentell von Ellett[2]) der Wert

$$\vartheta^{\times\times} = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$$
$$\lambda^{\times\times} \text{ also } 7{,}4 \cdot 10^7$$

erhalten, während von Kerschbaum in seiner Dissertation bei W. Wien

$$\vartheta^{\times\times} = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$$

gefunden wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, daß nach beiden Methoden nicht die gleiche physikalische Größe gemessen wird. Die Verweilzeit, welche physikalisch gemessen ist, kann sich ja sowohl beziehen auf die mittlere Existenzdauer des angeregten Zustandes als auch auf die mittlere Dauer der Strahlung, welche vom angeregten Zustand emittiert wird wie auf die Summe beider Größen. Wahrscheinlich bezieht sich die kürzere Zeit, welche Ellett erhalten hat, auf die mittlere Dauer des $2p$-Zustandes, nicht aber auf die Gesamtdauer beider Zustände und auch nicht auf die Dauer der Strahlung selbst. Für uns kommt deshalb der Ellettsche kurze Wert allein in Frage.

21. Die numerischen Werte der maßgeblichen Stoßzahlen

Zur Berechnung der Stoßzahlen sind folgende Ionisationspotentiale zugrunde gelegt.

Aus dem Grundzustand in den $2p$-Zustand 2,09 Volt,
„ „ „ „ „ ionis. „ 5,11 „

1) R. Ladenburg und F. Reiche a. a. O.

2) A. Ellett, Journ. of opt. Soc. of Am. u. Rev. of Scient. Instr. 10. S. 427. 1925.

dann wird mit

$$h = 6{,}55 \cdot 10^{-27} \qquad \hbar' = \frac{1}{2} kT$$
$$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$$
$$T = 2000° \qquad \mu = \frac{18 \cdot 23}{18 + 23}$$ [1])
$$e = 4{,}77 \cdot 10^{-10} \qquad \sigma = (1{,}77 + 1{,}23) \cdot 10^{-8}$$ [1])
$$\varkappa_{13} = 7{,}12 \cdot 10^{-12} \qquad \sigma_{2p} = 5{,}93 \cdot 10^{-8}.$$ [1])

Für

$$\left(\frac{h\nu}{kT}\right)_{2p} = 12{,}17$$
$$\left(\frac{h\nu}{kT}\right)_{+} = 25{,}67$$
$$\left(\frac{h\nu}{kT}\right)_{+} - z = 17{,}53.$$

Dann ergibt sich als Stoßzahl, die ausreicht, um den betreffenden Quantenzustand zu erreichen, nach Gleichung (24) für den $2p$-Zustand

$$n(g^{\times} g^{+}) = 1{,}46 \cdot 10^{5}.$$

Hier bedeutet $n(g^{\times} g^{+})$, daß es sich um die Stoßzahl n als Funktion der Geschwindigkeiten handelt, die zwischen der Elektronengeschwindigkeit 2,09 Volt und 5,11 Volt liegt.

Für den Ionisationszustand aus dem Grundzustand

$$n(g_{+} g_{\infty}) = 4{,}11 \cdot 10^{-1},$$

für den Ionisationszustand aus dem $2p$-Zustand

$$n(\sqrt{g_{+}^{2} - g_{\times}^{2}}, g_{\infty}) = 3{,}79 \cdot 10^{3},$$

wo $g_{+} g_{\infty}$ die Geschwindigkeiten zwischen 5,11 Volt und ∞ bedeuten und $(g_{+} - g_{\times}) g_{\infty}$ Geschwindigkeiten zwischen 3,02 Volt und ∞ bedeuten.

22. Der Nutzeffekt der Stöße

Nach 17 verhalten sich die Reaktionskonstanten wie die Stoßzahlen mit der für die Reaktion hinreichenden Energie, also

$$\frac{n(g_{\times} g_{+})}{n(g_{+} g_{\infty})} = \frac{\lambda}{\lambda_0}; \qquad \frac{n\left[\sqrt{g_{+}^{2} - g_{\times}^{2}}, g_{\infty}\right]}{n(g_{+} g_{\infty})} = \frac{\lambda^{\times}}{\lambda^{0}}.$$

Da aber λ gegeben ist und zwar

1) Vgl. Arbeit I.

$$\lambda = \varkappa_{12}\,\lambda^{\times\times} = 3{,}837 \cdot 10^{2},$$

so ist der Nutzeffekt der Reaktion nicht gesondert zu berechnen, sondern

$$(\mathfrak{Nu})^{\times} = \frac{\lambda}{n(g^{\times}\, g^{+})} \quad \text{und} \quad (\mathfrak{Nu})^{+} = \frac{\lambda^{0}}{n(g^{+}\, g^{\infty})} + \frac{\lambda\,\frac{N^{\times}}{N}}{n[\sqrt{g_{+}{}^{2} - g_{\times}{}^{2}},\, g_{\infty}]}$$

also festgelegt. Es wird

$$(\mathfrak{Nu})^{\times} = (\mathfrak{Nu})^{+} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$$

die Ausbeute der Stöße, die sich hier ergibt, ist für die Ionisation nicht größer als für die Anregung des $2p$-Zustandes, da der zweite Summand von der Größe $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ ist.

Der Nutzeffekt, den Frl. Sponer[1]) aus ihren Versuchen über die Anregung der Quecksilber-Resonanzlinie durch Elektronen erhalten hat, beträgt etwa $4 \cdot 10^{-3}$. Bei höheren Temperaturen und Stößen von Flammenmolekülen wird der wirksame Stoßwinkel offenbar kleiner zu erwarten sein. [Hierauf kommen wir in 30 zurück].

23. Theoretische Schätzung und experimentelle Werte der Absprengungsenergie bei positiven Trägern

Die Na-Atome sind nach (I, 780) während der Dauer von 98,5 Proz. des Ladungszustandes mit Anlagerungen von Flammenmolekülen bis zu einem mittleren Durchmesser von $2{,}46 \cdot 10^{-8}$ umgeben. Der Radius des Na-Atoms ist $b = 1{,}77 \cdot 10^{-8}$. Die Trennungsarbeit, die erforderlich ist, um eine ungeladene Kugel mit einem Radius a von einer geladenen Kugel mit dem Radius b zu trennen, wenn beide Kugeln sich berühren, ist nach Maxwell[2])

$$\frac{1}{2}\,\frac{e^{2}}{a+b-\left\{2\gamma+\psi\left(\frac{b}{a+b}\right)+\psi\left(\frac{a}{a+b}\right)\right\}\frac{ab}{a+b}} - \frac{1}{2}\,\frac{e^{2}}{b},$$

wo

$$\psi(x) = \frac{d}{dx}\log\,\Gamma(1+x)$$

und Γ die Gammafunktion ist. Diese Maxwellsche Beziehung ist auf molekulare Anhängungen zuerst von J. J. Thomson[3])

1) H. Sponer, Ztschr. f. Phys. 7. S. 198. 1921.

2) Vgl. Cl. Maxwell, Elektrizität und Magnetismus I, S. 275.

3) J. J. Thomson, Cond. of El. thr. G. II S. 27. [Dort fehlt der Faktor $ab/[a+b]$ im Nenner].

angewendet worden. Der Radius des angelagerten Atoms ist in unserem Fall $a = 4{,}23 \cdot 10^{-8}$, der Radius des herauszusprengenden freien Na-Atoms $b = 1{,}77 \cdot 10^{-8}$. Für die Gammafunktion stehen Tafeln von Emde-Jahnke für die in Betracht kommenden Argumente zur Verfügung. Die so berechnete Arbeit setzen wir gleich der für das stoßende Molekül zu verlangenden Energie, dann ist im üblichen Geschwindigkeitsmaß

$$h\nu = 4{,}45 \cdot 10^{-12} = 2{,}79 \text{ Volt} \quad \text{und} \quad \frac{h\nu}{kT} = 16{,}24.$$

Die ausgeführte Rechnung wird nicht viel mehr als die Größenordnung der kinetischen Energie ergeben, die erforderlich ist, um den geladenen positiven Kern aus der Umlagerung neutraler Moleküle herauszusprengen.

Der erhaltene Wert zeigt sich aber in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von Akesson[1]), die sich allerdings auf die Befreiung festgehaltener Elektronen, nicht auf Heraussprengung positiver Kerne beziehen. Åkesson erhielt nahezu gleiche Werte wie die hier errechneten für den unelastischen Stoß, den ein Elektron beim *Durchtritt* durch größere Gasmoleküle, wie Methan, CO und andere Gase erleidet. Dieser unelastische Stoß erfolgte bei *jedem Durchtritt* des Elektrons und äußerte sich in keiner optisch oder elektrisch wahrnehmbaren Änderung der Quantenbahnen, sondern lediglich in dem Geschwindigkeitsverlust des Elektrons bei dem Passieren der Hüllen des Moleküls. Dieser Geschwindigkeitsverlust beim Durchtritt wird sich nicht wesentlich unterscheiden (in Volt ausgedrückt) von dem Energieverlust (wieder in Volt ausgedrückt), der zur Freimachung des Elektrons erforderlich ist.

24. Nutzeffekt der Stöße bei vorhandener und bei fehlender Ladung

Findet nun ein Stoß zweiter Art gegen ein geladenes Molekül statt, so wird dieser in seiner Wirksamkeit sich wesentlich unterscheiden von einem Stoß gegen ein ungeladenes Molekül. Der geringe Nutzeffekt, der sich beim Stoß neutraler Gasmoleküle auf neutrale Na-Atome in 22 ergab, ist dadurch

1) N. Åkesson, Lunds Arskrift 12. S. 11. 1916.

bedingt, daß nur im kleinen Winkel, um die zentrale Richtung, der Stoß die hinreichende Energie übermittelt. Ist nun eines der Atome, entweder das stoßende oder das gestoßene, geladen, wie im Falle der Experimente des Herrn Åkesson und in dem hier betrachteten Fall der Sprengung der Anlagerungen, so wird der Stoß durch die elektrische Anziehung im allgemeinen zentral erfolgen und es wird schon aus diesem Grunde ein viel größerer Nutzeffekt für die Umwandlung der kinetischen Energie der Stöße zu erwarten sein, als im Falle des Zusammenstoßes neutraler Moleküle.

Weiter aber ist bei Anwendung der Stoßformel die Beschleunigung noch nicht mit in Ansatz gebracht, die ein geladenes Atom bei Annäherung an das ungeladene durch die Influenzierung der entgegengesetzten Ladung erfährt. Wir wissen aber aus der Theorie der Rekombinationen, wie sie von Langevin oder J. J. Thomson oder Townsend entwickelt wurde, daß die elektrostatischen Kräfte die Begegnungszahl um ein vielfaches erhöhen können. Würde diese Beschleunigung berücksichtigt, so würde man für die kinetische Energie der Stöße zweiter Art, welche zur Abspaltung ausreicht, wesentlich geringere Werte erhalten. *Es wird deshalb sowohl wegen der als Folge der elektrostatischen Anziehung hinzukommenden kinetischen Energie, als auch wegen der zentralen Richtkraft des influenzierten Feldes der Nutzeffekt außerordentlich gesteigert gegenüber zwei ungeladenen, sich stoßenden Molekülen. Bei Annahme des Wertes 2,3 Volt als Sprengungsenergie wird angenommen werden können, daß nahezu jeder stattfindende Stoß auch wirksam zur Sprengung führt.*

25. Zahlenwerte der A_1, A_2, A_1', A_2'

Berechnet man unter Zugrundelegung von $\frac{h\nu}{kT} = 16{,}24$ die Zahl der Stöße, welche gleich oder größer an Energie sind, als dieser Wert, so ergibt sich $n(g_{A_2}, g_\infty) = 3{,}25 \cdot 10^3$. Ist der Nutzeffekt gleich 1 entsprechend den Ausführungen der vorigen Nr. 24, so ist die Reaktionskonstante, welche die angelagerten N^{+M} positiven Träger in die freien N^{+0} zurückführt, also

$$A_2 = 3{,}25 \cdot 10^3.$$

Aus Gleichung (B 2) folgt für das Gleichgewicht $\frac{dN^{+M}}{dt} = 0$

$$A_1 = A_2 \frac{1}{\Delta} + \lambda^{+M,\odot} \frac{N^{\odot}}{\mathfrak{N}} \frac{1}{\Delta} - \lambda^{+M,-M} \frac{1}{\Delta} \frac{N^{-M}}{\mathfrak{N}},$$

die $\lambda^{+M,\odot}$ und $\lambda^{+M,-M}$ sind aus den Formeln 17—18′, 21—23 erhältlich (vgl. Nr. 26). Man erhält wegen der Kleinheit der zwei letzten Summanden

$$A_1 = A_2/\Delta = 2{,}08 \cdot 10^5.$$

Eine ähnliche Rechnung, wie sie oben nach Maxwell für die positiven Träger ausgeführt wurde, läßt sich für Elektronen nicht ausführen, weil die Annahme, daß sich die zwei stoßenden Massen wie zwei Kugeln verhalten, auch nicht mehr annäherungsweise erfüllt ist, wenn ein Elektron sich gegen ein Flammenmolekül bewegt. — In diesem Falle aber sind die Beobachtungen von Herrn Åkesson über den Geschwindigkeitsverlust, die oben für die positiven zum Vergleich herangezogen wurden, direkt anwendbar. Åkesson findet nämlich als Mittelwerte für CH_4, CO_2, CO und N den Wert 2,5 Volt. Es wird dann die Zahl der Stöße, welche die angehängten Elektronen freimachen können, gegeben durch

$$n(g_{A_2}, g_\infty) = 3{,}35 \cdot 10^5,$$

und da der Nutzeffekt gleich 1 anzunehmen ist, wird

$$A_2' = 3{,}35 \cdot 10^5.$$

Es wird analog wie bei A_1 der Wert

$$A_1' \sim A_2'/\delta = 1{,}73 \cdot 10^6.$$

Es ergibt sich also folgende Tabelle:

Tabelle 3

Reaktionskoeffizienten der Anlagerung

$A_1 = 2{,}08 \cdot 10^5$
$A_2 = 3{,}25 \cdot 10^3$
$A_1' = 1{,}73 \cdot 10^6$
$A_2' = 3{,}35 \cdot 10^5$

26. Zahlenwerte der λ

Nach 22 ergeben sich zunächst die Konstanten

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 3{,}56 \cdot 10^5.$$

Da nun die Konstante λ festgelegt ist, ergibt sich folgende Tabelle.

Tabelle 4

Reaktionskoeffizienten für die Quantenzustände

$(2s \longrightarrow 2p)$ ...	λ	$= 3{,}81 \cdot 10^2$
$(2s \longrightarrow \pm)$	λ^0	$= 1{,}08 \cdot 10^{-3}$
$(2p \longrightarrow \pm)$	$\lambda^\times$	$= 9{,}938$
$\binom{2s}{2p} \longleftarrow \pm)$	$\lambda^+ + \lambda^{+\times}$	$= 1{,}58 \cdot 10^8$

Die Rekombination ist in $\lambda^+ + \lambda^{+\times}$ der Tab. 4 noch nicht unterteilt auf die freien und angelagerten Zustände. Hier sind die Formeln 20—22 anzuwenden. Nach der Arbeit I, S. 778, Tab. 16 ist die mittlere Beweglichkeit $K^+ = 8{,}3$ und nach Tab. 15 und 17, $K^{+O} = 43{,}14$, $K^{+M} = 7{,}35$. Für die Beweglichkeit der Flammenmoleküle bei einfacher Ladung ist $K^{-M} \sim 8{,}3$. Für das freie Elektron ist $K^\odot = 47000$. Dann wird nach den Formeln (18—20)

Tabelle 5

Reaktionskoffizienten der Rekombination der freien und angelagerten Träger

$2s \longleftarrow +, \odot$	$= \lambda^{+,\odot}$	$= 9{,}74 \cdot 10^8$
$2s \longleftarrow +, -M$	$= \lambda^{+,-M}$	$= 3{,}44 \cdot 10^5$
$2s \longleftarrow +O, -M$	$= \lambda^{+O,-M}$	$= 1{,}08 \cdot 10^6$
$2s \longleftarrow +O, \odot$	$= \lambda^{+O,\odot}$	$= 9{,}74 \cdot 10^8$
$2s \longleftarrow +M, -M$	$= \lambda^{+M,-M}$	$= 3{,}33 \cdot 10^5$
$2s \longleftarrow -M, \odot$	$= \lambda^{+M,\odot}$	$= 9{,}74 \cdot 10^8$

Die Bedeutung der Indices ist oben Nr. 15 auseinandergesetzt. Hiermit sind sämtliche Reaktionskoeffizienten des erweiterten Schemas in Nr. 15 quantitativ bestimmt.

27. Die Verweilzeiten in den Quantenzuständen

Die Differentialgleichungen A 1—3 und B 1—4 bestimmen die Zeit, in welcher die Variable N^i auf einen bestimmten Bruchteil abnimmt, wenn man entweder die Summe der Abnahmeglieder oder die diesen numerisch gleichen Zunahmeglieder gleich Null setzt. Die Zeit, in der die Variable

auf den e^{ten} Teil abnimmt, wird als Verweilzeit bezeichnet. Nach der Gleichung der Nr. 18 ergibt sich alsdann folgende Tabelle.

Tabelle 6

Verweilzeiten

Die Verweilzeit des Normalzustandes $\vartheta_N = \frac{1}{\lambda + \lambda_0} = 2{,}61 \cdot 10^{-8}$

„ „ „ $2p$-Zustandes $\vartheta^{\times} = \frac{1}{\lambda^{\times} + \lambda^{\times\times}} = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$

„ „ „ Ionenzustandes im Mittelwert $\vartheta^{+} = \frac{\mathfrak{N}}{(\lambda^{+} + \lambda^{+\times}) N^{+}} = 0{,}884$

„ „ „ freien Ionenzustandes $\vartheta^{+O} = \frac{1}{\Delta_1} \lg \left(1 + \frac{\Delta_1 (e-1)}{\mathfrak{b} N^{+O} + \Delta_1}\right)$

wo $\mathfrak{b} = \frac{\lambda^{+O,-M}}{\mathfrak{N}} \frac{\Delta + 1}{\Delta}$ ist.

Dies ergibt aber, da $\mathfrak{b} N^{+O}$ klein gegen Δ_1 ist $\vartheta^{+O} = \frac{1}{\Delta_1} = 4{,}8 \cdot 10^{-6}$

Die Verweilzeit des angelagerten $+$-Zustandes $\vartheta^{+M} = \frac{1}{\Delta_2} = 3{,}07 \cdot 10^{-4}$

die des angelagerten negativen $\vartheta^{-M} = \frac{1}{\Delta_2'} = 2{,}98 \cdot 10^{-6}$

„ „ freien Elektronenzustandes $\vartheta^{\odot} = \frac{1}{\Delta_1'} = 5{,}79 \cdot 10^{-7}$

28. Zustands- und Ladungswechsel der Metallatome in der Flamme bei der Konzentration $6{,}28 \cdot 10^{13}$ NaCl-Moleküle pro cm³

Die Zahl des Zustandswechsels W_N des einzelnen freien Na-Atoms, von denen $N = y\,n$ vorhanden sind, wenn n die Zahl der mit der Salzlösung zerstäubten Salzmoleküle, y der Dissoziationsgrad ist, ist gegeben durch die Summe der Absolutwerte der Gleichung A 1, also durch

$$\frac{\frac{dN}{dt}}{N} = (\lambda + \lambda_0) + \lambda^{\times\times} \frac{N^{\times}}{N} + \lambda^{+} \frac{N^{+}}{\mathfrak{N}}$$

oder bei einzelner Einsetzung der Summanden

$$W = (3{,}837 \cdot 10^{2} + 1{,}08 \cdot 10^{-3}) + 385 + 1{,}1 \cdot 10^{-3}\,.$$

Es wechselt also das einzelne freie Na-Atom 770mal in der Sekunde seinen Zustand. Diese Zustandswechsel erfolgen aber nur mit ganz verschwindendem Prozentsatz durch Übergänge in den geladenen Zustand. Nur jedes 450. freie Na-Atom wechselt in der Sekunde aus dem Ionisationszustand in den

neutralen Zustand oder aus dem neutralen in den geladenen $W_+ = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$, während jedes einzelne freie Na-Atom 769 mal in der Sekunde zwischen $2p$-Zustand und Normalzustand wechselt. Oder anders ausgedrückt: Das einzelne Na-Atom wird nur alle 7,5 Minuten einmal zum Ion oder ein Ion verliert nur alle 7,5 Minuten einmal seine Ladung. *Der Ladungswechsel in der Flamme ist also bei der Zerstäubung, die zu obiger Konzentration führt, ein äußerst seltener Vorgang.*

Der Zusammenhang der Ladungszahlen mit den Wechselzahlen ist dann, wie leicht ersichtlich,

$$\beta = \frac{W^+ \vartheta^+}{W_N \vartheta_N + W^+ \vartheta^+} \frac{y}{q} \text{ oder } \frac{W^+ \vartheta^+}{W_N \vartheta_N + W^+ \vartheta^+} = x = \frac{N^+}{N + N^+}$$

Ist β gleich 1, so wird $xy = q$.

Fragt man aber nach der Zahl der *Zustandswechsel* der positiven oder der negativen Träger, also nicht nur nach den Wechseln der Ladung, sondern auch nach denen der Anlagerung, so geben hierüber die Gleichungen B Auskunft. Es muß jede Änderung mit dem absoluten Betrage, wie oben bereits ausgeführt, eingesetzt werden. Dann ist

$$W_+ = \frac{\frac{dN^{+O}}{dt}}{N^{+O}} + \frac{\frac{dN^{+M}}{dt}}{N^{+M}} = 4{,}06 \cdot 10^5,$$

wobei

$$W^{+O} = \frac{\frac{dN^{+O}}{dt}}{N^{+O}} = \lambda_0 \frac{N}{N^{+O}} + \lambda^{\times} \frac{N^{\times}}{N^{+O}} + \frac{\Delta_2}{\Delta} + \Delta_1 + \frac{\lambda^{+O,-M} N^{-M}}{\mathfrak{N}} + \frac{\lambda^{+O,\odot} N^{\odot}}{\mathfrak{N}}$$

$$= 66 + 4 + 2 \cdot 10^5 + 2 \cdot 10^5 + 6 \cdot 10^{-3} + 1{,}1$$

$$= 4 \cdot 10^5$$

$$W^{+M} = \frac{\frac{dN^{+M}}{dt}}{N^{+M}} = \Delta_{1\Delta} + \Delta_2 + \frac{\lambda^{+M,\odot}}{\mathfrak{N}} N^{\odot} + \frac{\lambda^{+M,-M}}{\mathfrak{N}} N^{-M}$$

$$= 3{,}2 \cdot 10^3 + 3{,}2 \cdot 10^3 + 1{,}1 + 2 \cdot 10^{-3}$$

$$= 6{,}4 \cdot 10^3$$

$$W^- = \frac{\frac{dN^{\odot}}{dt}}{N^{\odot}} + \frac{\frac{dN^{-M}}{dt}}{N^{-M}} = 4 \cdot 10^6 \quad \text{und}$$

$$W^{\odot} = \frac{\frac{dN^{\odot}}{dt}}{N^{\odot}} = \lambda_0 \frac{N}{N^{\odot}} + \lambda^{\times} \frac{N^{\times}}{N^{\odot}} + A_2' \frac{1}{\delta} + A_1' + \frac{\lambda^{\odot,+O} N^{+O}}{\mathfrak{N}} + \frac{\lambda^{\odot,-M}}{\mathfrak{N}} N^{+M}$$

$$= 184 + 0{,}32 + 1{,}7 \cdot 10^6 + 1{,}7 \cdot 10^6 + 0{,}1 + 6{,}9$$

oder $$= 3{,}4 \cdot 10^6$$

$$W^{-M} = \frac{\frac{dN^{-M}}{dt}}{N^{-M}} = A_1' \delta + A_2' + \frac{\lambda^{+M,+O}}{\mathfrak{N}} N^{+O} + \frac{\lambda^{-M,+M}}{\mathfrak{N}} N^{-M}$$

$$= 3{,}35 \cdot 10^5 + 3{,}35 \cdot 10^5 + 1 \cdot 10^{-4} + 2{,}5 \cdot 10^{-3}$$

oder $$= 6{,}7 \cdot 10^5.$$

Die Zahl der Wechsel beträgt also

Tabelle 7

Zahl der Wechsel der einzelnen Atomzustände pro Sek.

Freies Na-Atom mit $2p$-Zustand	$= 769$
Freies Na-Atom mit + oder − Zustand	$= 2{,}2 \cdot 10^{-3}$
Der freien positiven Träger . . . . . W^{+O}	$= 4 \cdot 10^5$
Der freien negativen Träger . . . . . $W^{\odot}$	$= 3{,}4 \cdot 10^6$
Der angelagerten positiven . . . . . W^{+M}	$= 6{,}3 \cdot 10^3$
Der angelagerten negativen . . . . . W^{-M}	$= 6{,}7 \cdot 10^5$

Es erleidet also ein einzelnes Atom, das im freien + Zustand ist, $4 \cdot 10^5$ Wechsel seines Zustandes, das im angelagerten nur $6 \cdot 10^3$, und es erleidet das Elektron im freien Zustand $3{,}4 \cdot 10^6$ Wechsel und das im angelagerten Zustand $6{,}7 \cdot 10^5$. Die Zahl sämtlicher Wechsel in den übrigen Gleichgewichtszuständen des Na-Atoms ist aus den Zahlenwerten, welche unter den einzelnen Summanden der Gleichungen geschrieben sind, unmittelbar abzulesen. Die Rekombinationen treten überall vollkommen hinter den Anlagerungen zurück.

29. Die Rekombinationszahlen und der Nutzeffekt der Wiedervereinigung

Nach Nr. 13 Formel (12) ist die Rekombinationskonstante (noch nicht unterteilt auf freien und angelagerten Zustand) gegeben durch

$$\alpha = \frac{\lambda^{+} + \lambda^{+\times}}{\mathfrak{N}},$$

wenn λ^+ die Reaktionskonstante der Wiedervereinigung in den Normalzustand, $\lambda^{+\times}$ die der Wiedervereinigung in den $2p$-Zustand, $\mathfrak{N}$ die Loschmidsche Zahl pro cm^3 ist. Nach Tab. 4 ist

$$\alpha = \frac{1{,}585 \cdot 10^3}{3{,}7 \cdot 10^{13}} = 4{,}28 \cdot 10^{-11}.$$

Die so erhaltene unzerlegte Rekombinationskonstante ergibt sich also auf Grund der Voraussetzung, die oben in Kap. II diskutiert ist. Fragt man andrerseits, welche theoretische Voraussage etwa die kinetische Theorie der Rekombination vor I. I. Thomson[1]) *ergibt*, so hat man folgende Rechnungen anzustellen:

Ist T die kinetische Energie von 2 Ionen,
N die Zahl der Moleküle bei Atmosphärendruck und 0° C.,
p der Druck von einer Atmosphäre,

so ist $p = {}^1/_3 NT$ und $T = \frac{3p\,2000}{N\,273}$. Damit Rekombinationen eintreten kann, muß die kinetische Energie der Molekularbewegung kleiner sein als das Anziehungspotential. Es muß also für die Entfernung r, in der dies eintritt, die Bedingung erfüllt sein $\frac{e^2}{r} > T$ oder $r < \frac{e^2}{T}$. Mit $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ wird $\frac{e^2}{T} = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$. Erst in der Entfernung $r = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm ist die kinetische Energie gleich der potentiellen. Um in diesen Abstand zu kommen, brauchen die beiden Träger entgegengesetzten Vorzeichens eine Zeit, die von der mittleren Relativgeschwindigkeit beider Träger abhängt. Ist V ihre Größe, so ist der Weg, den ein Ion in der Zeit t relativ zu einem anderen beschreibt, Vt. Konstruieren wir demnach einen Zylinder dieser Länge mit dem Radius R, den wir so bemessen, daß jeder Zusammenstoß in dem Zylinder zur Rekombination führen kann, und nehmen wir an, daß keine Richtung des Zusammenpralls bevorzugt ist, so ist der Radius dieses Zylinders

$$R = \frac{\pi}{4} r = 2{,}2 \cdot 10^{-7}.$$

Bei einer Konzentration von n-Trägern eines Vorzeichens

1) I. I. Thomson, Cond. of. El. thr. G. II, 90, S. 25.

gelangen während der Zeit t, $n\pi R^2 V t$ Träger in den Zylinder. Die Zahl der Rekombinationen ist dann in der Sekunde

$$n^2 \pi R^2 V.$$

Demnach ist

$$\alpha = \pi R^2 V = 1{,}52 \cdot 10^{-13} V.$$

Um die mittlere relative Molekulargeschwindigkeit V zu berechnen, ist zu beachten, daß während $^4/_5$ seiner Existenz der negative Träger mit einem Flammenmolekül mit $m_2 = 18$ belastet ist und der positive mit 16 Flammenmolekülen, dann wird die Masse für die Relativgeschwindigkeit $\mu \sim 17$ und $V = V_H \sqrt{\frac{2000}{273}\frac{1}{17}}$, wo $V_H = 1{,}8 \cdot 10^5$ die Molekulargeschwindigkeit für Wasserstoff ist, und $\mu_H = 1$ ist. Dies ergibt $V = 1{,}182 \cdot 10^5$; demnach als theoretische Rekombinationszahl $\alpha' = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$.

Die Zahl der wirklichen Rekombinationen zu der der theoretisch geschätzten ist demnach

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{4{,}28 \cdot 10^{-11}}{1{,}8 \cdot 10^{-8}} = 2{,}38 \cdot 10^{-3}.$$

Oben fanden wir für den Nutzeffekt der Ionenbefreiung durch den Stoß die Zahl $2{,}6 \cdot 10^{-3}$. Hier ergibt sich fast die gleiche Zahl, nämlich $2{,}4 \cdot 10^{-3}$. Also $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ mal weniger, als bei Gleichberechtigung aller Stoßrichtungen zu erwarten wäre.

Es folgt daraus also, daß sowohl für die Wiedervereinigung wie für die Freimachung der Träger in der Flamme die Stoßrichtungen nicht gleichberechtigt sind, sondern daß für Stöße, welche die Ionisationsenergie besitzen, ein sehr kleiner Stoßwinkelbereich existiert, innerhalb dessen der Zusammenstoß zur wirklichen Trennung bzw. zur Wiedervereinigung führt. Für die Wiedervereinigung selbst ist diese Übereinstimmung mit dem Falle des Stoßes ungeladener Molekeln m. E. zufällig, und das Resultat von größeren Schwierigkeiten für das Verständnis, da ja hier eine Richtung der Stöße durch die Ladungen zu erwarten ist, welche den Nutzeffekt steigern sollte. Bevor wir hierauf eingehen, ist auf folgendes hinzuweisen:

Frl. Sponers[1]) Resultate über den Nutzeffekt der anregenden Stöße der Elektronen im Quecksilberdampf bei Zimmer-

1) H. Sponer, Ztschr. f. Phys. 7. S. 185. 1921.

temperatur sind allerdings auch von dieser Größenordnung, sie findet nämlich den Nutzeffekt zu $4 \cdot 10^{-3}$. Bei diesen Berechnungen wurde die Diffussion für die Stoßzahl ebenso wie hier vernachlässigt. Nach G. Hertz[1]) würde bei Berücksichtigung der Diffussion die Stoßzahl etwa 10mal geringer. Der Nutzeffekt also 10mal größer werden. Es ist aber bei diesem Resultat zu beachten, daß es erhalten ist für die Stoßzahl von freien Elektronen, während bei den Flammengasen die Elektronen nur während sehr geringer Zeit frei, während der größeren Zeit aber an Flammenmolekülen angelagert sind. Der Nutzeffekt, der sich demnach hier in der Flamme für den Stoß ungeladener Moleküle ergibt, ist bei Berücksichtigung des Umstandes, daß er durch den Stoß von Molekülen erfolgt, sicher nicht in Widerspruch mit den Messungen von Frl. Sponer. Andererseits ist wahrscheinlich der geringe Nutzeffekt der Rekombinationen gegenüber dem, was nach der J. J. Thomsonschen Theorie zu erwarten ist, folgendermaßen zu erklären: Bei einem Zusammenprall größerer Molekülmassen, deren momentane kinetische Energie in der Thomsonschen Theorie entgegengesetzt gleich dem Anziehungspotential gesetzt wird, steigert sich die entstehende Wärme derart, daß eine beträchtlich höhere kinetische Energie für den Moment des Zusammenpralls angenommen werden muß, als die der mittleren Temperatur. Bei Berechnung nach der Thomsonschen Theorie wurde die mittlere Temperatur von 2000° C zugrunde gelegt. Würde die effektive Temperatur beim Zusammenprall verdoppelt, so würde die Rekombination sich cet. par. nur zum vierten Teil ergeben. Aber die erhöhte Temperatur muß gleichzeitig eine etwa 7,3fach gesteigerte Elektronen-Emissivität des Na-Atoms bewirken, so daß die Bildung eines neutralen Atoms beim Zusammentreffen entgegengesetzt geladener Träger nicht zustande kommt. Bei dieser Temperatur ist ja bereits nach der Sahaschen Theorie der Dissoziationsgrad der Funkenspektren erreicht.

V.

30. Die Sättigungsspannung der Stromspannungskurve

Die Charakteristik der Flammengase ist ausgezeichnet durch einen bei niedrigen Spannungen einsetzenden Sättigungs-

1) G. Hertz, Ztschr. f. Phys. 32. S. 305. 1925.

ansatz, an welchen sich, nicht wie in Gasen bei niedrigen Temperaturen, Stromwerte schließen, die unabhängig von der angelegten EMK sind, also nicht konstante Ströme bei steigender EMK, sondern linear ansteigende Stromwerte, die überhaupt keiner Sättigung zustreben.

Eine Erklärung für den Verlauf dieser Charakteristik existiert nicht, denn die Smithell-Wilson-Dawsonsche Formel (I, 760), welche sie mit drei Konstanten darzustellen imstande ist, ist eine empirische Darstellungsformel, die entstanden ist aus der Kombination der Sättigungscharakteristik normaler, unselbständiger Strömung mit einem jenseits des Sättigungsstroms einsetzenden linearen Anstieg. Es war bisher vollkommen unaufgeklärt, warum der Sättigungsansatz zwischen 2 und 5 Volt liegt, bei Zerstäubung von NaCl von verschiedener Konzentration.

Wenn man nun für die freien, negativen Träger einen fortgesetzten Massenwechsel zwischen Elektronenzustand und angelagertem Zustande annimmt, so folgt daraus, daß für den mittleren Trägerzustand eine völlig andere Sättigungsspannung existiert, als für die Teilzustände existieren würde, denn für jeden Trägerzustand wird Sättigungsspannung erreicht, wenn die mittlere Zeit zwischen der Rekombination zweier Träger sehr groß, sagen wir 100 mal so groß ist wie die Zeit, während der sich der schnellere Träger zwischen den Elektroden befindet. Die mittlere Zeit zwischen 2 Rekombinationen ist für die Konzentration von $6{,}28 \cdot 10^{13}$ Na-Chloridmolekülen gleich 0,88 Sek. für Träger mittleren Zustandes.

Für den freien Elektronenzustand würde Sättigungsspannung erreicht, wenn die Dauer des freien Zustandes groß, sagen wir 100 mal so groß ist wie die Zeit, während welcher das Elektron sich zwischen den Platten bewegt. Die mittlere Dauer des freien Zustandes beträgt aber für Elektronen $5{,}8 \cdot 10^{-7}$ Sek., ist also etwa 700000 mal kürzer als im mittleren Zustand.

Quantitativ läßt sich folgendermaßen rechnen: Die Zeit für die Bewegung im Felde ist, wenn x der Weg, X die Feldstärke, l der Elektrodenabstand ist.

$$\int dt = \frac{1}{\beta K_1} \int \frac{dx}{X}.$$

Diese Zeit t soll $^1/_{99}$ der Zeit zwischen 2 Rekombinationen sein, also wird

$$\int_0^l \frac{dx}{X} = \frac{1}{N^+ \alpha} \frac{\beta K_2}{99} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Volt}}\right].$$

Das Integral auf der linken Seite der Gleichung ist durch die Aufnahme der Potentialgradientenkurve erhältlich. Man trägt $\frac{1}{X}$ als Ordinaten zu den x auf und ermittelt den Flächeninhalt zwischen Kurve und Abszisse. Für den Abstand von 2,25 cm hat Wilckens bei Zerstäubung von Na-Chlorid gefunden, daß

$$\int_0^l \frac{dx}{X} = \frac{32{,}45}{n\,(\text{Volt})}$$

ist, wo n die angelegte Klemmenspannung in Volt bezeichnet. Dieser Wilckenssche Wert unterliegt nicht den Einwänden, welche gegen die Geschwindigkeitsmessung in *I*·6·*p*·745ff. erhoben worden sind, denn die Gesamtzeit des Aufenthalts in der Flamme wird durch das Integral erhalten, wenn der Gesamtspannungsabfall durchlaufen wird und wie hier experimentell größere Klemmenspannungen verwendet wurden, bei welchen das Gefälle in der Mitte nicht auf nahezu 0 versiegt. Die rechte Seite der Gleichung ergibt bei Einsetzung der Zahlenwerte $\beta K_2 = 1000$ und $\frac{1}{N^+ \alpha} = 0{,}88$ den Wert 8,8. Es ergibt sich hiernach die Klemmenspannung, welche Sättigungsspannung bei 2,25 cm Abstand bei Zerstäubung von Na-Cl ergeben würde, zu

$$\frac{32{,}45}{8{,}8}\ \text{Volt} = 3{,}67\ \text{Volt}.$$

Die Spannung von 3,67 Volt würde also bei einem Elektrodenabstand von 2,25 cm Sättigungsstrom bis auf 1 Proz. dadurch ergeben, daß das Feld die negativen Träger an die Anode treibt, bevor sie sich rekombinieren. Die Kurven bei Smithels, Wilson und Dawson bzw. die dort für die berechnete Sättigungsstromstärke I sich ergebenden Spannungen zeigen in der Tat zwischen 3 und 4 Volt diesen Sättigungsansatz für ein Gasvolumen und die Zerstäubung, welche den hier angenommenen etwa entspricht.

Wir kommen jetzt zum linearen Stromanstieg: Ist der Wert des Integrals $\int_0^l \frac{dx}{X}$ für alle Klemmenspannungen gleich $32{,}45/n$ Volt, so hängt die Sättigungsspannung n, wie ersichtlich, von der Verschiebung βK_2 ab. Die Verschiebung ist aber für freie Elektronen, die sich nicht anlagern, $K^0 = 4{,}7 \cdot 10^4$. Die Zeit zwischen zwei Anlagerungen ist aus Tab. 6 zu berechnen. Wenn die Elektronen nun, bevor 99 Proz. ihrer Gesamtzahl sich anlagern, vom Strome herausgezogen werden sollen, so wird, wenn ϑ_x die Zeit bedeutet, innerhalb deren sich die Elektronenzahl, die frei wird, um 1 Proz verringert,

$$\frac{\partial N^{\odot}}{\partial t} = -A_1' N^{\odot}$$

$$e^{-A_1' \vartheta_x} = \frac{99}{100} \quad \text{oder} \quad \vartheta_x = 5{,}86 \cdot 10^{-9}.$$

Demnach wird

$$\int \frac{dx}{X} = 2{,}76 \cdot 10^{-4}$$

und

$$n = 1{,}17 \cdot 10^5 \text{ Volt.}$$

Um demnach die Elektronen vor der Anlagerung herauszuziehen, müßten etwa 10^5 Volt Spannung an die Elektroden gelegt werden.

Nun ist der Dissoziationsgrad für die Voraussetzung berechnet, daß der Strom so gering ist, daß durch ihn das Gleichgewicht nicht gestört wird. Mit zunehmender Spannung ist dies weniger und weniger erfüllt; während durch die geringe Spannung, die zur Vermeidung der Rekombinationen für die Träger mittleren (angelagerten) Zustandes nötig ist, das Dissoziationsgleichgewicht kaum gestört werden wird, wird bei höheren Spannungen, bis zu denen, die zur völligen Herausziehung der Elektronen in statu nascendi erforderlich sind, das Dissoziationsgleichgewicht geändert. Es wird sich dadurch wieder herzustellen streben, daß proportional der durch den Strom herausgezogenen freien Elektronen neue Elektronen der noch nicht dissoziierten Alkaliatome sich abspalten. Dann wird der Strom linear mit zunehmender Spannung ansteigen. Eine wirkliche Sättigung durch 10^5 Volt würde natürlich in

keinem Falle erreichbar sein, da lange vor ihrer Erreichung eine Vermehrung der Träger durch Elektronenstoß stattfinden würde, so daß der errechneten Grenzspannung von 10^5 Volt keine tatsächliche Bedeutung zukommen kann.

Daß der Grenzstrom selbst (nicht die Grenzspannung) der Flammengeschwindigkeit bei horizontalen Elektroden direkt proportional wird, bei vertikalen dem Tangens der Geschwindigkeiten, ist leicht ersichtlich.

Wesentlich ist, daß der erste Sättigungsansatz quantitativ, der dann folgende lineare Stromanstieg qualitativ zum ersten Male aus dem Gleichgewichtsansatz erklärbar und berechenbar wurde.

31.

Zusammenfassend kann man sagen: die hier durchgeführte Theorie des Flammengleichgewichts hat zu der Errechnung der Sättigungsspannung der Flammenleitung aus den aus der Gleichgewichtsbedingung abgeleiteten Reaktionskonstanten der stationären Zustände geführt. Diese Sättigungsspannung und der Verlauf der Charakteristik sind im Einklang mit der Beobachtung. — Es sind hier im wesentlichen aus mittlerer beobachteter Flammentemperatur und Trägerverschiebung, sowie Verweilzeit und Trägerbildungsspannung des $2p$-Zustandes, also aus drei Beobachtungsdaten, sämtliche Reaktionskonstanten einschließlich der Dissoziations- und Rekombinationskonstanten der stationären Zustände in der Flamme berechnet worden.

Eine Berechnungsmöglichkeit, die ähnlich weitgehend ist, existiert für die übrige Gasentladung nicht. Nur unter der Voraussetzung einer alle speziellen Effekte überwiegenden Temperaturdissoziation ist diese Berechnung möglich; diese Voraussetzung ist aber in der Gasentladung nicht erfüllt. — Es steht zwar in der Flammenleitung die Sicherheit der erhaltenen Zahlen wegen des nicht so gut fundierten Beobachtungsmaterials gegenüber der übrigen Gasentladung zurück, der theoretische Einblick aber ist tiefer.

Leipzig, Juni 1926, Abteilung für Radiophysik des Physikalischen Instituts.

(Eingegangen 24. Juni 1926.)

3. *Beiträge zur Theorie des kontinuierlichen Anteils der Röntgenstrahlen;* *von Max Neunhöffer*[1])

Inhaltsverzeichnis. Einleitung. — I. Teil. Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Anteils der Röntgenstrahlung über die Beobachtungsrichtungen. § 1. Das Strahlungsfeld der Hyperbelbahn. § 2. Mittelbildungen. § 3. Diskussion. — II. Teil. Die Polarisation des Bremsspektrums. § 1. Allgemeine Voraussetzungen. § 2. Vorbereitung für die spektrale Zerlegung des Feldes. § 3. Fourierdarstellung der Hyperbelbewegung. § 4. Mittelbildung für die Intensitäten. § 5. Das Korrespondenzprinzip. § 6. Definition des Polarisationsgrades. § 7. Diskussion.

Einleitung

Nach übereinstimmenden Beobachtungen von Stark[2]), Friedrich[3]) und Löbe[4]) liegt das Maximum der Strahlung einer Röntgenröhre nicht wie anfänglich vermutet wurde, in der Ebene senkrecht zum Kathodenstrahl, sondern zeigt ein deutliches, mit wachsender Röhrenspannung zunehmendes Voreilen, d. h. die Richtungen sind bevorzugt, die einen Winkel $< \frac{\pi}{2}$ mit der positiven Kathodenstrahlrichtung bilden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Dissymmetrie von dem Anteil der Bremsstrahlung an der Gesamtstrahlung herrührt, denn sie wird um so ausgeprägter, je geringer das Atomgewicht des Antikathodenmaterials ist, d. h. je geringer der Anteil der Eigenstrahlung wird. Sommerfeld[5]) konnte nun zeigen, daß dieses Voreilen sich unter der Annahme einer konstanten, geradlinigen Bremsung der Kathodenstrahlelektronen zwanglos aus der elektromagnetischen Theorie der Strahlung erklären läßt.

1) Münchener Dissertation.
2) J. Stark, Phys. Ztschr. 10. S. 902. 1909.
3) W. Friedrich, Diss. München 1911.
4) W. Löbe, Ann. d. Phys. 44. S. 1033. 1914.
5) A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. 10. S. 969. 1909.

Nachdem wir aber die Atome der Antikathode als mechanische Systeme von Kernen und Elektronen betrachten gelernt haben, muß zweifellos auch der Verlauf des Bremsvorgangs diesen Anschauungen angepaßt werden. Man muß sich also die Bahnen der Kathodenstrahlelektronen in den Kernfeldern als Hyperbeln denken. Da damit und mit Hilfe des Korrespondenzprinzips die Energieverteilung über die Frequenzen den Beobachtungen[1]) gemäß wiedergegeben wird, ist es interessant zu untersuchen, ob sich auf diese Weise auch die Dissymmetrie der Gesamtstrahlung ergibt.

Eine andere Erscheinung, nämlich die teilweise Polarisation der Röntgenstrahlung, wie sie von Barkla[2]), Bassler[3]) u.a. beobachtet wird, ist zweifellos ebenfalls auf den Bremsvorgang der Elektronen zu schieben. Im 2. Teil der Arbeit soll daher versucht werden, mit denselben Annahmen (Hyperbelbahn der Elektronen, klassische Strahlungsformel) den Polarisationsgrad des kontinuierlichen Spektrums zu bestimmen. Um die Polarisation der einzelnen Frequenzen zu finden, werden wir gezwungen sein, vom Korrespondenzprinzip Gebrauch zu machen. Dessen Verallgemeinerung auf unperiodische Systeme ist aber von Kramers[4]) und Wentzel[5]) in grundsätzlich verschiedener Weise gegeben worden. Während der erstere bei den Frequenzen die kleiner sind als die der beobachteten Emissionsgrenze, die Gültigkeit des klassischen Spektrums fordert und die Intensität der größeren Frequenzen = 0 setzt, werden durch die Wentzelsche Formel die unendlich großen Frequenzen der klassischen Theorie bis an die beobachtete Grenze „zurückgeschoben", in genauer Analogie zum Korrespondenzprinzip bei der Balmerserie. Leider sind die experimentellen Untersuchungen bis jetzt fast ausschließlich an spektral unzerlegter Strahlung ausgeführt, so daß ein quantitativer Vergleich mit der Erfahrung unmöglich ist. Ebenso ist es mit Hilfe des bisherigen Beobachtungsmaterials nicht möglich, eine

1) H. Kuhlenkampff, Ann. d. Phys. 69. S. 548. 1922.
2) C. G. Barkla, Phil. Trans. A. 204. S. 467. 1905.
3) E. Bassler, Ann. d. Phys. 28. S. 808. 1909.
4) H. A. Kramers, Phil. Mag. 46. S. 836. 1923.
5) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 27. S. 257. 1924.

Entscheidung über die beiden eben erwähnten Formulierungen des Korrespondenzprinzips zu treffen.

I. Teil

Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Anteils der Röntgenstrahlung über die Beobachtungsrichtungen

§ 1. Das Strahlungsfeld der Hyperbelbahn

Wir schreiben die Gleichung der Hyperbel in Polarkoordinaten mit der wahren Anomalie φ. Als gegebene Größen haben wir dabei die Anfangsgeschwindigkeit V des Elektrons und den senkrechten Abstand ϱ seiner Anfangsrichtung (der Asymptote) vom Kern zu betrachten.

Es gilt allgemein

$$\varrho^2 = a^2(\varepsilon^2 - 1), \tag{1}$$

wobei

$$a = \frac{e^2 Z}{m \cdot V^2} = \text{große Halbachse.}$$

e = Elektronenladung, m = Elektronenmasse,
Z = Kernladungszahl, ε = numerische Exzentrizität

ist. Legen wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem x, y so, daß sein Nullpunkt mit dem Brennpunkt und seine x-Achse

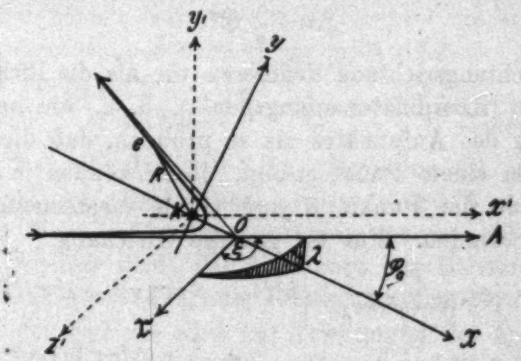


Fig. 1

mit der Hauptachse der Hyperbel zusammenfällt (vgl. Fig. 1), so gilt, wie man leicht einsieht, für den Winkel φ_0 zwischen positiver x-Achse und Asymptotenrichtung die Beziehung:

$$\cos\varphi_0 = \frac{1}{\varepsilon}, \qquad \sin\varphi_0 = \frac{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}}{\varepsilon}. \tag{2}$$

Die Gleichung der Hyperbelbahn kann nunmehr folgendermaßen geschrieben werden:

$$R = \frac{\varrho\sqrt{\varepsilon^2-1}}{1+\varepsilon\cos\varphi} \quad (R = \text{Radiusvektor Kern-Elektron}), \tag{3}$$

wobei der Winkel φ vom Perihel aus gerechnet ist.

Der Beschleunigungsvektor $\dot{\mathfrak{v}}$ ist stets parallel R und hat die Größe

$$\dot{\mathfrak{v}} = \frac{Z\cdot e^2}{m\cdot R^2} = \frac{Z\cdot e^2(1+\varepsilon\cos\varphi)^2}{m\,\varrho^2(\varepsilon^2-1)}. \tag{4}$$

Aus der Bedingung der konstanten Flächengeschwindigkeit:

$$R^2\dot{\varphi} = \varrho\, V^2 \tag{5}$$

leitet man mit Hilfe von (3) leicht folgende Gleichung für die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ des Elektrons ab:

$$\mathfrak{v}^2 = \frac{V^2(1+2\varepsilon\cos\varphi+\varepsilon^2)}{(\varepsilon^2-1)}. \tag{5a}$$

Um nun den Betrag der während des ganzen Bewegungsvorgangs ausgestrahlten Energie zu erhalten, machen wir Gebrauch von den Abrahamschen Formeln[1]) für das Feld einer beliebig bewegten Punktladung und bilden den Betrag des Strahlvektors in der Beobachtungsrichtung:

$$S = \frac{c}{4\pi}\mathfrak{E}^2. \tag{6}$$

Die Beobachtungsrichtung definieren wir als die Richtung Aufpunkt-Kern (Koordinatenanfangspunkt), d. h. wir nehmen die Entfernung des Aufpunktes als so groß an, daß die Emission praktisch in einem Punkt erfolgt. Dann können in Fig. 1 für das folgende die Punkte K und O als zusammenfallend angenommen werden. Für $\mathfrak{E}^2$ gilt die Gleichung

$$\left\{\begin{aligned}\mathfrak{E}^2 = \frac{e^2}{r^2c^4(1-\beta\cos\chi)^6}\Big[&\dot{\mathfrak{v}}^2(1-\beta\cos\chi)^2 - (\dot{\mathfrak{v}}\,\mathfrak{r}_1)^2(1-\beta^2)\\ &+\frac{2}{c}(\mathfrak{v}\,\dot{\mathfrak{v}})(\dot{\mathfrak{v}}\,\mathfrak{r}_1)(1-\beta\cos\chi)\Big]\end{aligned}\right. \tag{7}$$

($\mathfrak{r}_1$ = Einheitsvektor in der Strahlrichtung.)

Dabei ist $\beta = \frac{\mathfrak{v}}{c} < 1$ und χ der Winkel $(\mathfrak{v}\,\mathfrak{r})$ zur Zeit des Entsendens des Impulses.

---

1) M. Abraham, Lehrb. d. El. 2. Bd. 3. Aufl. 1914 § 14.

In diese letzte Gleichung haben wir nun die Werte für $\mathfrak{v}$ und $\dot{\mathfrak{v}}$ aus (4) und (5) einzusetzen und das zeitliche Integral über die ganze Bewegung zu bilden. Zur Vereinfachung der Rechnung nehmen wir β als so klein an, daß wir $\mathfrak{E}^2$ nach β in eine Reihe entwickeln können, die wir dann ohne merklichen Fehler nach dem in β linearen Glied abbrechen dürfen. Wir erhalten somit für unser Integral:

$$(8)\quad \left\{ \begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{E}^2\, dt = \frac{e^2}{r^2 c^4} \Big[& \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\mathfrak{v}}^2\, dt - \int_{-\infty}^{\infty} (\dot{\mathfrak{v}}\, \mathfrak{r}_1)^2\, dt + \frac{1}{c} \int (\dot{\mathfrak{v}}\, \mathfrak{r}_1)\, d(\mathfrak{v}^2) \\ & + 2 \int_{-\infty}^{\infty} \beta \cos\chi\, dt \left(3\,[\dot{\mathfrak{v}}\, \mathfrak{r}_1]^2\right) - \dot{\mathfrak{v}}^2 + \frac{5}{c} (\mathfrak{v}\, \dot{\mathfrak{v}})(\dot{\mathfrak{v}}\, \mathfrak{r}_1) \Big]. \end{aligned} \right.$$

$(\dot{\mathfrak{v}}\, \mathfrak{r}_1)$ läßt sich aber zerlegen in:

$$(9)\qquad \dot{\mathfrak{v}}_x \cos(\mathfrak{r}\, x) + \dot{\mathfrak{v}}_y \cos(\mathfrak{r}\, y).$$

Ebenso ist:

$$(10)\qquad \beta \cos\chi\, dt = \frac{1}{c} \left(dx \cos(\mathfrak{r}\, x) + dy \cos(\mathfrak{r}\, y) \right).$$

In den ersten beiden Gliedern der Gleichung (8) gehen wir von der Integration über t mit Hilfe von Gleichung (5) zur Integration über φ über, und außerdem bilden wir aus den Gleichungen (5a) und (3):

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} d(\mathfrak{v}^2) &= -\frac{2\sqrt{\varepsilon^2 - 1}}{(\varepsilon^2 - 1)} \sin\varphi\, d\varphi, \\ dx = \frac{\varrho \sqrt{\varepsilon^2 - 1} \sin\varphi\, d\varphi}{(1 + \varepsilon\cos\varphi)^2}, \quad & dy = \frac{\varrho \sqrt{\varepsilon^2 - 1}\, (\cos\varphi + \varepsilon)\, d\varphi}{(1 + \varepsilon\cos\varphi)^2}. \end{aligned} \right.$$

Damit werden alle Integrale der Gleichung (8) leicht auswertbar. Aus den Arbeiten von Kramers und Wentzel geht aber hervor (was sich auch noch aus unseren eigenen Entwicklungen ergeben wird), daß überhaupt nur Bahnen kleinster Exzentrität zur Aussendung der Röntgenstrahlen beitragen (der übrige Teil der Energie wird zur Erwärmung der Antikathode verbraucht). Deshalb setzen wir $\varepsilon = 1 + \delta$ und berücksichtigen im folgenden nur die niedrigsten Potenzen von δ. Damit gehen die Gleichungen (2) über in:

$$\sin\varphi_0 = \sqrt{2\delta}, \qquad \cos\varphi_0 = 1$$

und wir erhalten für die einzelnen Faktoren der Gleichung (8) Formeln von folgendem Typus:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dot{\mathfrak{y}}^2\, dt = \frac{x^4 e^6}{m^4 \varrho^5 V^5} \int_{\varphi_0 - \pi}^{\pi - \varphi_0} (1 + \varepsilon \cos\varphi)^2\, d\varphi = C \cdot 3\pi (2\delta)^{-5/2}$$

$$\left[\frac{Z^4 e^6}{m^4 \varrho^5 V^5} = \frac{m V^5}{Z e^2 (\varepsilon^2 - 1)^{5/2}} = C (\varepsilon^2 - 1)^{-5/2}\right],$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dot{\mathfrak{y}}_x^2\, dt = C (\varepsilon^2 - 1)^{-5/2} \int_{\varphi_0 - \pi}^{\pi - \varphi_0} \cos^2\varphi\, (1 + \varepsilon \cos\varphi)^2\, d\varphi = C \frac{7}{4} \pi (2\delta)^{-5/2},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dot{\mathfrak{y}}_y^2\, dt = C (\varepsilon^2 - 1)^{-5/2} \int_{\varphi_0 - \pi}^{\pi - \varphi_0} \sin^2\varphi\, (1 + \varepsilon \cos\varphi)^2\, d\varphi = C \frac{5}{4} \pi (2\delta)^{-5/2},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dot{\mathfrak{y}}_x \dot{\mathfrak{y}}_y\, dt = C (\varepsilon^2 - 1)^{-5/2} \int_{\varphi_0 - \pi}^{\pi - \varphi_0} \cos\varphi\, (1 + \varepsilon \cos\varphi)^2 \sin\varphi\, d\varphi = 0$$

usw. Setzen wir nunmehr die so erhaltenen Werte in unsere Gleichung (8) ein, so erhalten wir die Gesamtausstrahlung der Hyperbelbahn, in der durch die Winkel $(r\,x)$ und $(r\,y)$ definierten Richtung, in Abhängigkeit von der Exzentrizität der Bahn und der Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons. Es wird also:

$$(12)\quad \left\{ \begin{aligned} I(\delta) &= \frac{c}{4\pi} \int \mathfrak{E}^2\, dt = \frac{e^2}{4\pi c^3 r^2} C \pi (2\delta)^{-5/2} \\ &\left\{ \left[3 - \frac{7}{4} \cos^2(\mathfrak{r}\,x) - \frac{5}{4} \cos^2(\mathfrak{r}\,y) \right] + 2 \frac{V}{c} (2\delta)^{-1/2} \right. \\ &\left. \left[\frac{45}{4} \cos(\mathfrak{r}\,y) - \frac{21}{4} \cos^3(\mathfrak{r}\,y) - \frac{51}{4} \cos^2(\mathfrak{r}\,x) \cos(\mathfrak{r}\,y) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

§ 2. Mittelbildungen

Bei der praktischen Beobachtung von Röntgenstrahlintensitäten wird man es natürlich stets mit einer sehr großen Anzahl emittierender Elektronen zu tun haben, deren Bahnebenen durch den Kathodenstrahl gehen und im übrigen gleichmäßig über alle Richtungen verteilt sein werden. Wir können daher an Stelle der zwei Winkel $(r\,x)$ und $(r\,y)$ den Winkel ζ zwischen Asymptote (Kathodenstrahl) und Beobachtungsrichtung einführen und die Mittelung über alle Bahnebenen so ausführen, daß wir $\mathfrak{r}$ bei konstantem $\varphi_0(\varepsilon)$ und ζ auf einem Kegel um die Asymptote A rotieren lassen. Zur Durchführung der Mittelung führen wir noch den Winkel λ (vgl. Fig. 1) zwischen der Bahnebene und der Ebene durch den Kathodenstrahl und

die Beobachtungsrichtung ein. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Winkel zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, ist unter der Annahme gleichmäßiger Verteilung der Bahnebenen über alle Richtungen einfach gegeben durch $d\lambda/2\pi$. Wir haben also zu bilden:

$$\overline{I}(\delta) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} I(\delta)\, d\lambda\,. \tag{13}$$

Aus der Betrachtung des sphärischen Dreiecks r, x, A (vgl. die Fig. 1) erhält man mit Hilfe des Cosinussatzes:

$$\begin{cases} \cos(r\,x) = \cos\varphi_0 \cos\zeta + \sin\varphi_0 \sin\zeta\cos\lambda \\ \cos(r\,y) = \sin\varphi_0 \cos\zeta - \cos\varphi_0 \sin\zeta\cos\lambda \end{cases} \tag{14}$$

und indem man dies in (13) unter Beachtung der oben gemachten Beschränkung auf kleine Werte von ε einführt:

$$\begin{cases} \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos(\mathfrak{r}\,y)\, d\lambda = \sqrt{2\delta}\cos\zeta\,, \\ \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos^2(\mathfrak{r}\,x)\, d\lambda = \cos^2\zeta\,, \\ \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos^2(\mathfrak{r}\,y)\, d\lambda = \frac{1}{2}[1 - \cos^2\zeta]\,, \\ \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos^3(\mathfrak{r}\,y)\, d\lambda = \frac{\sqrt{2\delta}}{2}[3\cos\zeta - 3\cos^3\zeta]\,, \\ \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos^2(\mathfrak{r}\,x)\cos(\mathfrak{r}\,y)\, d\lambda = \frac{\sqrt{2\delta}}{2}[4\cos^3\zeta - 2\cos\zeta]\,. \end{cases} \tag{15}$$

Die so erhaltenen Mittelwerte setzen wir nunmehr in (12) ein und ordnen nach Potenzen von $\cos\zeta$. Wir erhalten damit eine Formel für die unter einem bestimmten Neigungswinkel ζ gegen die Kathodenstrahlrichtung von allen Bahnen der Exzentrizität $1 + \delta$ ausgesandte Energie. Es ergibt sich:

$$\begin{cases} \overline{I}(\delta) = \dfrac{m\,V^5}{32\,e^3\,Z\,r^2\,(2\delta)^{+5/2}} \\ \qquad \left(19 - 9\cos^2 + 2\,\dfrac{V}{c}\,(129\cos\zeta - 141\cos^3\zeta)\right). \end{cases} \tag{16}$$

Um wenigstens größenordnungsmäßig auch über den Gesamtbetrag der emittierten Energie Aufschluß zu erhalten, hätten wir noch die Abhängigkeit von der Exzentrizität durch eine Mittelung über alle Abstände ϱ der Bahnasymptote vom Kern zu eliminieren. Dringt ein Elektron in den Atomquerschnitt Q ein, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieser Abstand zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ liegt, gegeben durch:

$$\frac{2\pi\varrho\, d\varrho}{Q} = \frac{2\pi a^2}{Q}\varepsilon\, d\varepsilon = \frac{2\pi a^3}{Q} d\delta. \tag{17}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ergibt sich ohne weiteres aus Gleichung (1) und aus unserer Beschränkung auf kleine Werte von ε. Der gesuchte Mittelwert wird also:

$$I' = \frac{2\pi a^3}{Q}\int_0^\infty \bar{I}(\delta)\, d\delta. \tag{18}$$

Aus dem Faktor $\delta^{-5/2}$ der Gleichung (16) folgt aber sofort, daß dieses Integral für die untere Grenze unendlich wird. Diese Divergenz rührt daher, daß bei kleinsten Exzentrizitäten nach der klassischen Rechnung mehr Energie ausgestrahlt wird als durch das $\frac{m}{2}V^2$ der Elektronen gegeben ist.[1]) Bekanntlich hat man diesen Umstand mit dem von Ramsauer[2]) entdeckten Effekt in Zusammenhang gebracht.[3]) Ohne zu dieser Frage hier Stellung zu nehmen, werden wir dem Ramsauereffekt dadurch Rechnung tragen, daß wir als untere Integrationsgrenze denjenigen Wert von δ einsetzen, für den die Gesamtausstrahlung nach allen Richtungen

$$\int \bar{I}(\delta)\, df = \frac{m}{2}V^2 \tag{19}$$

wird. Die untere Grenze wird also bestimmt durch die Gleichung:

$$2\pi r^2 \int_0^\pi \bar{I}(\delta)\sin\zeta\, d\zeta = \frac{m}{2}V^2 = \frac{\pi m V^5}{16 Z e^2}(19 - \tfrac{1}{2}9)(2\delta)^{-5/2} \tag{20}$$

---

1) Das gilt nicht nur unter der Annahme, daß die Hyperbel voll durchlaufen wird (vgl. S. 493), sondern auch wenn man unter Berücksichtigung der Rückwirkung des Strahlungsfeldes mit Spiralbahnen rechnen würde, die eventuell in den Kern hineinlaufen.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513 und 66. S. 546. 1921.

3) F. Hund, Ztschr. f. Phys. 13. S. 241. 1923.

und daraus folgt:

$$\delta_{\min} = \left(\frac{\pi}{Z}\right)^{1/4} \left(\frac{V}{c\sqrt{2}}\right)^{1/4}. \tag{21}$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (18) und (16):

$$\left\{ \begin{aligned} I' &= \text{Const}\, \frac{Z^{1/4}}{Q r^2 V^{1/4}} \\ &\left(19 - 9\cos^2\zeta + 2\frac{V}{c}(129\cos\zeta - 141\cos^3\zeta)\right). \end{aligned} \right. \tag{22}$$

Gleichung (22) gibt uns größenordnungsmäßig den Betrag der emittierten Intensität und seine Verteilung über die Beobachtungsrichtungen.

§ 8. Diskussion

Als Abhängigkeit von Spannung und Antikathodenmaterial ergibt sich aus dem Faktor

$$\frac{Z^{1/4}}{Q V^{1/4}}$$

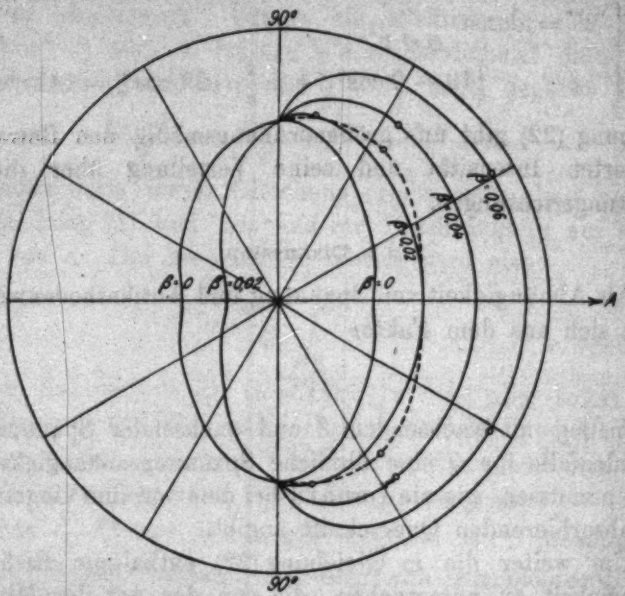
ein Anstieg mit wachsendem Z und wachsender Spannung, da wir jedenfalls für Q eine ähnliche Spannungsabhängigkeit annehmen müssen, wie sie Lénard bei dem von ihm eingeführten sog. absorbierenden Querschnitt angibt.

Um weiter die in Gleichung (22) enthaltene Richtungsabhängigkeit zu untersuchen, die von der Art der Mittelung über δ unabhängig ist, konstruieren wir ein Polardiagramm, wie es den Figuren entspricht, die Stark (a. a. O.) zur Darstellung seiner Versuchsergebnisse gebraucht hat (vgl. Fig. 2). Tragen wir zuerst für $\beta = 0$ die berechneten Intensitäten als Radien in den verschiedenen Ausstrahlungsrichtungen auf, so erkennen wir unmittelbar das bei $\zeta = \frac{\pi}{2}$ liegende Maximum. Bei $\zeta = 0$ liegt ein Minimum, das aber jedenfalls nicht 0 ist. Bei steigenden Werten von β haben wir jetzt zu beachten, daß $\cos\zeta$ mit β gegen 0 geht, daß wir also setzen können:

$$\cos\zeta = a\beta + b\beta^3 + \dots$$

Gehen wir damit in (22) ein, so sehen wir, daß im letzten Glied nur höhere Potenzen von β als die erste auftreten. Wir dürfen also dieses Glied im weiteren nicht berücksichtigen. Für $\beta = 0{,}02$ wird die Figur bereits merklich unsymmetrisch und das Maximum wandert um einen kleinen Betrag nach

rechts. Für $\beta = 0{,}04$ wird die Asymmetrie verstärkt unter gleichzeitiger Verwischung des Maximums. Bereits bei $\beta = 0{,}06$ ist die Konvergenz unserer Reihenentwicklung zu schlecht, um noch verwertbare Resultate zu liefern, was daraus folgt, daß



Intensitätsverteilung über die Ausstrahlungsrichtungen. Ausgezogene Kurven: Theoretische Werte ($\beta = 0$; 0,02; 0,04; 0,06). Punktierte Kurve: exp. Resultat von Loebe bei 10fach größerem β. (49000 Volt, $\beta = 0{,}41$)
Fig. 2

für $\zeta = \pi$ die Intensitäten negativ ausfallen würden. Zur genauen Festlegung der Maxima unserer Kurven bilden wir noch

$$\frac{dJ'}{d\zeta} = 18 \cos\zeta \sin\zeta - 2\beta \cdot 129 \sin\zeta, \tag{23}$$

woraus sich ergibt:

$$\cos\zeta_{extr} = 14{,}3\,\beta.$$

Die dieser Gleichung entsprechenden Punkte sind in unseren Kurven besonders vermerkt. Für $\beta > 0{,}07$ würde also das Maximum bei $\zeta = 0$ bleiben. Andererseits entspricht eine solche Kathodenstrahlgeschwindigkeit erst einer Spannung von 1150 Volt, was weit unterhalb der gebräuchlichen liegt. Die Messungen von Loebe, bei welchen die Versuchsbedingungen

am genauesten definiert sind, ergeben bei einer Spannung von 49000 Volt ($\beta = 0{,}41$) für die Lage des Maximums einen Winkel von 55° gegen die Kathodenstrahlrichtung. Eine seiner Kurven haben wir punktiert in unsere Figur zum Vergleich eingetragen.

Es ist also festzustellen, daß es auf Grund unserer Voraussetzungen nicht möglich ist, der Erfahrung gerecht zu werden, und wir müssen daher nach den Gründen hierfür fragen. Ein Gesichtpunkt, der vielleicht den Schlüssel zur Erklärung des Versagens unserer Theorie liefern kann, ist der, daß wir ja stets die Hyperbelbahn in ihrer ganzen Ausdehnung, also auch den Ast, auf dem das Elektron das Atom verläßt, in unsere Rechnungen eingesetzt haben. In Wirklichkeit wird aber der letztere Ast nicht immer durchlaufen werden, da ja das Elektron gerade auf den Bahnen, die einen großen Beitrag zur Ausstrahlung liefern (kleine ε) eine starke *Rückwirkung* durch die Strahlung — eine „Strahlungsdämpfung" — erfährt, so daß diese Bahnen keine Hyperbeln, sondern klassisch etwa Spiralbahnen, quantentheoretisch abgebrochene Hyperbeln sein würden. Andererseits bewirkt, wie man sich an Fig. 1 leicht überzeugt, die Einbeziehung des zweiten Astes der Hyperbel im allgemeinen eine Ausstrahlung in der Richtung, in der wir das Minimum erwarten, nämlich in der Kathodenstrahlrichtung. Dadurch erscheint das Maximum verwischt und zu weit nach vorne verschoben. Es dürfte aber kaum möglich sein, diesem Umstand ohne größere Willkür Rechnung zu tragen. Man kann also wohl zusammenfassend sagen: Der Versuch mit Hilfe der Hyperbelbahn der Elektronen und der klassischen Strahlungsformel die Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlen zu berechnen, mußte an der Unmöglichkeit scheitern, den Einfluß der „Strahlungsdämpfung" physikalisch und mathematisch exakt zu formulieren. Dieses Ergebnis muß andererseits aufs Höchste überraschen und zur Vorsicht mahnen bei der Untersuchung der feineren Struktur derartiger Strahlungsvorgänge. Für die Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung bietet zwar die klassische Theorie die formale Möglichkeit, doch lehrt uns gerade der oben erwähnte Ramsauereffekt, daß damit die Quantenwirklichkeit nicht genügend approximiert wird.

Wenn man versucht, die Entwicklung der Gleichung (7) noch zu höheren Potenzen von β fortzusetzen, so sieht man leicht, daß das mit β^2 multiplizierte Glied additive Beiträge zu den beiden ersten Gliedern in Gleichung (16) liefert, während andererseits mit β^3 multiplizierte Glieder zum dritten und vierten Glied hinzukommen. Erst eine bis zu diesem Punkt fortgesetzte Rechnung würde also eine konsequente Weiterentwicklung bedeuten, wie man sich durch eine Übertragung der entsprechenden obigen Betrachtung leicht überzeugt. Außer einer wesentlichen Vergrößerung der Unübersichtlichkeit des mathematischen Apparates erhebt sich dabei noch das Bedenken, ob es dann noch zulässig ist, die Hyperbelbahn unrelativistisch zu behandeln, wie wir es getan haben.

II. Teil

Die Polarisation des Bremsspektrums

§ 1. Allgemeine Voraussetzungen

Eine Polarisation des Bremsspektrums wird nur dann zu erwarten sein, wenn während des Bremsvorgangs in der Antikathode eine bestimmte Vorzugsrichtung durch die Richtung des Kathodenstrahls gegeben ist. Dies ist aber nur der Fall, wenn die Elektronen eines homogenen, parallelen Kathodenstrahlbündels in der Antikathode zur Emission kommen, ohne vorher merklich diffus zu werden. Um dies zu erreichen, muß man die Antikathode so dünn wie möglich machen, damit jedes Elektron praktisch nur einmal zur Emission kommt, und zwar ehe es durch strahlungslose Streuung seine Anfangsrichtung geändert hat. Dann ist die Kathodenstrahlrichtung gemeinsame Bahnasymptote aller Elektronen, und die gegenseitige Lage der Koordinatenachsen xy und der Asymptote wird durch die frühere Fig. 1 charakterisiert.

Wir haben nun bei der Berechnung der spektralen Verteilung der Energie darauf zu achten, wieviel jede *Komponente* der Beschleunigung $\dot{v}$ im einzelnen zur Ausstrahlung beiträgt. Insbesondere wird uns interessieren, welchen Bruchteil der Gesamtenergie die Komponente von $\dot{v}$ in der gemeinsamen Anfangsrichtung der Elektronen liefert, und wie diese Energie spektral zusammengesetzt ist. Durch Vergleich dieses Energiebetrags mit der Gesamtenergie wird es dann möglich sein,

die Polarisation zu berechnen. Würde sich z. B. ergeben, daß bei einer bestimmten Frequenz die Beschleunigungskomponente in der Kathodenstrahlrichtung ein Drittel der Gesamtenergie dieser Frequenz liefert, so hätte man von verschwindender Polarisation zu sprechen, denn die übrigen zwei Drittel könnte man sich ausgesandt denken von zwei aufeinander und auf dem Kathodenstrahl senkrechten Beschleunigungsrichtungen, die unter sich infolge der Rotationssymmetrie um den Kathodenstrahl völlig gleichberechtigt sind. Dies heißt aber mit anderen Worten: Wir haben keine Vorzugsrichtung für den elektrischen Vektor und können daher keine Polarisation beobachten. Ist der Beitrag der einen Komponente größer oder kleiner als ein Drittel, so wird die Beobachtung eine Polarisation parallel, bzw. senkrecht zum Kathodenstrahl angeben.

§ 2. Vorbereitung für die spektrale Zerlegung des Feldes[1])

Für unsere jetzigen Absichten wollen wir von den Formeln für die Ausstrahlung der Punktladung nur unter Annahme kleinster Kathodenstrahlgeschwindigkeiten Gebrauch machen, d. h. wir vernachlässigen auch die in v/c linearen Glieder und können dann für die elektrische, bzw. magnetische Feldkomponente schreiben[2]):

$$(24) \qquad \mathfrak{E} = \frac{e}{c^2 r}\left[[\mathfrak{r}_1[\mathfrak{r}_1\dot{\mathfrak{v}}]\right] \qquad \mathfrak{H} = -\frac{e}{c^2 r}[\mathfrak{r}_1\dot{\mathfrak{v}}]$$

($\mathfrak{r}_1$ = Einheitsvektor in der Strahlrichtung).

Zum Zweck der spektralen Zerlegung des Feldes in die Frequenzen ν stellen wir $\dot{\mathfrak{v}}$ als Funktion der Zeit durch das folgende Fourierintegral dar:

$$(25) \qquad \dot{\mathfrak{v}} = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu\, \dot{\mathfrak{v}}_\nu e^{2\pi i \nu t}$$

und ebenso

$$(26) \qquad \mathfrak{E} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{E}_\nu d\nu e^{2\pi i \nu t} \qquad \mathfrak{H} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{H}_\nu d\nu e^{2\pi i \nu t},$$

---

1) In den beiden folgenden §§ folgen wir der Darstellung von G. Wentzel (a. a. O.).

2) M. Abraham (a. a. O.) 2. Kap. § 9.

wobei zu setzen ist:

$$(27) \qquad \mathfrak{E}_\nu = \frac{e}{c^2 r}\left[\mathfrak{r}_1\left[\mathfrak{r}_1 \dot{\mathfrak{v}}_\nu\right]\right] \qquad \mathfrak{H}_\nu = -\frac{e}{c^2 r}\left[\mathfrak{r}_1 \dot{\mathfrak{v}}_\nu\right].$$

Daraus bilden wir den Poyntingschen Vektor $\mathfrak{S}$ und bestimmen sein zeitliches Integral über den ganzen Bewegungsvorgang. Wir erhalten dann die gesamte ausgestrahlte Energie in spektraler Zerlegung und zwar gemäß unserer rein klassischen Rechnungsweise verteilt über einen Frequenzbereich von 0 bis ∞. Dies entspricht bekanntlich keineswegs der Erfahrung, die vielmehr eine scharfe kurzwellige Grenze bei $\nu_0 = \frac{eV}{h}$ angibt und damit das Vorhandensein von Quantenprozessen andeutet. Trotzdem werden wir auch weiterhin die Rechnung mit den bisherigen Annahmen durchführen und erst am Schluß zeigen, wie durch die von Kramers[1]) und Wentzel[2]) angegebenen Verallgemeinerungen des Korrespondenzprinzips auf unperiodische Systeme auch die Frequenzbeziehungen richtig gestellt werden.

Wir berechnen also jetzt die Gesamtstrahlung und haben dafür zu setzen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{S}\, dt = \frac{c}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dt\,[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]$$

$$= \frac{c}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\nu \int_{-\infty}^{\infty} d\nu'\,[\mathfrak{E}_\nu \mathfrak{H}_{\nu'}]\, e^{2\pi i(\nu+\nu')t}.$$

Da nach dem Fouriertheorem:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\nu'\, \mathfrak{H}_{\nu'} e^{2\pi i(\nu+\nu')t} = \mathfrak{H}_{-\nu},$$

so kann man auch einfacher schreiben:

$$(28) \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{S}\, dt = \frac{c}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\nu\,[\mathfrak{E}_\nu \mathfrak{H}_{-\nu}] = \frac{c}{4\pi}\cdot 2\int_0^{\infty}[\mathfrak{E}_\nu \mathfrak{H}_{-\nu}]\, d\nu$$

und mit Hilfe von Gleichung (27), wie schon in der zitierten Arbeit von Wentzel angegeben:

$$(29) \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{S}\, dt = \int_0^{\infty} J_\nu\, d\nu,$$

1) H. A. Kramers, a. a. O.
2) G. Wentzel, a. a. O.

wobei gesetzt ist:

$$J_\nu = \frac{e^2}{2\pi c^3 r^2}([\mathfrak{r}_1 \dot{\mathfrak{v}}_\nu][\mathfrak{r}_1 \dot{\mathfrak{v}}_{-\nu}])$$

$\dot{\mathfrak{v}}_{-\nu}$ und $\dot{\mathfrak{H}}_{-\nu}$ bedeuten die konjugiert komplexen Werte zu $\dot{\mathfrak{v}}_\nu$ und $\dot{\mathfrak{H}}_\nu$. Um aus Gleichung (29) das emittierte Spektrum zu berechnen, bilden wir die Umkehrung des Integrals (25):

$$\dot{\mathfrak{v}}_\nu = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, \dot{\mathfrak{v}}\, e^{-2\pi i \nu t} \tag{30}$$

und zerlegen $\dot{\mathfrak{v}}_\nu$ in seine Komponenten nach den Koordinatenachsen x und y (vgl. Fig. 1).

$$\begin{cases} \dot{\mathfrak{v}}_{\nu x} = \xi_\nu = \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d^2x}{dt^2} e^{-2\pi i \nu t} \\ \dot{\mathfrak{v}}_{\nu y} = i\eta_\nu = \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d^2y}{dt^2} e^{-2\pi i \nu t} \end{cases} \tag{31}$$

Die in (31) eingeführten Größen $\xi_\nu \eta_\nu$ sind reell, da die x-Komponente der Beschleunigung eine gerade, die y-Komponente eine ungerade Funktion von t und letztere daher imaginär ist. Führen wir die Vektoroperation in (29) aus, so ergibt sich (vgl. auch Wentzel a. a. O.):

$$J_\nu = \frac{e^2}{2\pi c^3 r^2}\left(\xi_\nu^2 \sin^2(\mathfrak{r}\, x) + \eta_\nu^2 \sin^2(\mathfrak{r}\, y)\right). \tag{32}$$

Dies ist nunmehr der Energiebetrag, der mit der Frequenz ν durch die Flächeneinheit einer Kugel vom Radius r um das Emissionszentrum hindurchtritt. Um zum Gesamtbetrag der emittierten Energie von der Frequenz ν zu gelangen, haben wir noch über die gesamte Kugelfläche zu integrieren. Dann ergibt sich:

$$J_\nu' = \int J_\nu df = \frac{4e^2}{3c^3}(\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2). \tag{33}$$

§ 3. Fourierdarstellung der Hyperbelbewegung

Zur Bestimmung von ξ_ν und η_ν werden wir zweckmäßig von den Polarkoordinaten zu einer Parameterdarstellung der Hyperbel in den rechtwinkligen Koordinaten xy mit der exzentrischen Anomalie w als Parameter übergehen. Wir schreiben also für den raumzeitlichen Verlauf der Hyperbelbewegung:

$$x = a(\mathfrak{Cof}\, w - \varepsilon) \qquad y = a\sqrt{\varepsilon^2 - 1}\,\mathfrak{Sin}\, w \tag{34}$$

$$t = \frac{e^2 Z\sqrt{m}}{\sqrt{(2W)^3}}(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\, w - w), \tag{35}$$

wobei

$$a = \frac{e^2 Z}{m \cdot V^2} = \text{große Halbachse} \tag{34a}$$

durch Gleichung (2) gegeben ist und W die Energie des Elektrons in seiner Bahn darstellt. Im Anschluß an Gleichung (35) bilden wir:

$$2\pi\nu t = j(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\, w - w), \tag{36}$$

wobei

$$j = \frac{2\pi\sqrt{m}\,e^2 Z}{\sqrt{(2W)^3}}\nu \tag{36a}$$

ist. Mit Hilfe der Gleichungen (34) und (36) können wir nunmehr die Beschleunigungskomponenten ξ_ν, η_ν in Gleichung (31) folgendermaßen schreiben (man beachte die Symmetrie der Hyperbel gegen die Hauptachsen, zufolge deren die auf die Intregrationsgrenzen bezogenen Glieder bei der partiellen Integration wegfallen):

$$\left\{\begin{aligned} \xi_\nu &= 2\pi i\nu \int dx\, e^{-2\pi i\nu t} \\ &= ij\sqrt{\frac{2W}{m}} \int dw\,\mathfrak{Sin}\, w\, e^{-ij(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\, w - w)} \\ \eta_\nu &= 2\pi\nu \int dy\, e^{-2\pi i\nu t} \\ &= j\sqrt{\varepsilon^2 - 1}\sqrt{\frac{2W}{m}} \int dw\,\mathfrak{Cof}\, w\, e^{-ij(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\, w - w)}. \end{aligned}\right. \tag{37}$$

Aus Gleichung (34a) und (36) zeigt man leicht, daß in der Tat:

$$2\pi\nu a = j\sqrt{\frac{2W}{m}}$$

ist. Die Integrale auf der rechten Seite von (37) sind Hankelsche Zylinderfunktionen. Durch die Substitution $w = iv$ bringen wir sie auf Sommerfelds Normalform[1]):

$$H_a^{(1)}(x) = -\frac{1}{\pi}\int dv\, e^{-ix\sin v + iav}. \tag{38}$$

1) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 169, Leipzig 1909.

Es wird zunächst:

$$(39)\quad \begin{cases} \xi_\nu = -j\sqrt{\dfrac{2W}{m}}\int dv\, e^{j(\varepsilon \sin v - v)}\dfrac{e^{iv}-e^{-iv}}{2} \\ \eta_\nu = -ij\sqrt{\varepsilon^2-1}\sqrt{\dfrac{2W}{m}}\int dv\, e^{j(\varepsilon \sin v - v)}\dfrac{e^{iv}+e^{-iv}}{2}. \end{cases}$$

Der Integrationsweg kann dabei etwa parallel der imaginären v-Achse im Abstand $-\frac{\pi}{2}$ von $+i\infty$ bis $-i\infty$ geführt werden. Durch Vergleichung von (38) und (39) ergibt sich:

$$(40)\quad \begin{cases} \xi_\nu = -\pi j\sqrt{\dfrac{2W}{m}}\,[H_{i\,-1}(ij\varepsilon) - H_{ij+1}(ij\varepsilon)] \\ \eta_\nu = -\pi ij\sqrt{\dfrac{2W}{m}}\,[H_{ij-1}(ij\varepsilon) + H_{ij+1}(ij\varepsilon)]\,. \end{cases}$$

Den oberen Index 1 lassen wir weg, da stets nur Hankelsche Funktionen erster Art vorkommen. Diese Formeln entsprechen den Koeffizienten der Fourierentwicklung der Keplerellipse.

§ 4. Mittelbildung für die Intensitäten

Mit Hilfe der soeben aufgestellten Formeln können wir nunmehr die Ausstrahlung berechnen. Entsprechend den Ausführungen des § 1 suchen wir neben der ausgestrahlten Gesamtenergie insbesondere denjenigen Teilbetrag, der von der Komponente der Beschleunigung in der Asymptotenrichtung emittiert wird. Dazu denken wir uns ein neues Koordinatensystem $x'y'z'$ so gelegt, daß die x- und die x'-Achse den Winkel φ_0 bilden, d. h. daß die x'-Achse in die Richtung A fällt (vgl. Fig. 1). Die Beschleunigungskomponente ξ_ν' in dieser Richtung wird dann:

$$(41)\qquad \xi_\nu' = (\xi_\nu \cos\varphi_0 + \eta_\nu \sin\varphi_0).$$

Für die von dieser Beschleunigung herrührende Ausstrahlung gilt aber:

$$(42)\qquad J_{\xi_\nu'} = \frac{2e^2}{3c^3}\xi_\nu'^2 = \frac{2e^2}{3c^3}(\xi_\nu \cos\varphi_0 + \eta_\nu \sin\varphi_0)^2.$$

Diese Gleichung gilt für eine Bahn mit einer gegebenen Exzentrität ε oder was, wie in Teil I dasselbe ist, für einen bestimmten Abstand ϱ des ablenkenden Atomkerns von der Anfangsrichtung des Elektrons. Über diese Abstände ist nun-

mehr zu mitteln. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Abstand zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ liegt, ist gegeben durch:

$$\frac{2\pi\varrho\, d\varrho}{Q} = \frac{2\pi a^2}{Q}\varepsilon\, d\varepsilon. \tag{43}$$

Diese Beziehung haben wir ebenfalls bereits in Teil I, Gl. (17) abgeleitet. Damit und mit Hilfe der Gleichung (2) können wir für den Mittelwert über (42) schreiben:

$$\left\{\begin{aligned} \bar{J}_{\varepsilon'\nu} &= \frac{4\pi e^2 a^2}{3 Q c^3}\int_1^\infty \varepsilon\, d\varepsilon \left(\xi_\nu^2 \frac{1}{\varepsilon^2}\right. \\ &\quad \left. + \left(1-\frac{1}{\varepsilon^2}\right)\eta_\nu^2 + \frac{2}{\varepsilon^2}\xi_\nu\eta_\nu\sqrt{\varepsilon^2-1}\right). \end{aligned}\right. \tag{44}$$

Wir setzen sogleich daneben den Mittelwert der Gesamtausstrahlung, der nach (33) und (43) wird:

$$J_\nu' = \frac{8\pi e^2 a^2}{3 Q c^3}\int_1^\infty \varepsilon\, d\varepsilon\,(\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2). \tag{45}$$

Die Integration ist zu erstrecken von 1 bis ∞, da ε sich in diesem Bereich ändert, wenn ϱ von 0 bis ∞ variiert.

Für das weitere führen wir folgende abkürzende Bezeichnungen ein:

$$\Phi_\nu = \int_1^\infty \varepsilon\, d\varepsilon\,(\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2) \tag{46}$$

$$\left\{\begin{aligned} \psi_\nu &= \int_1^\infty \varepsilon\, d\varepsilon \left[\frac{1}{\varepsilon^2}\xi_\nu^2 + \left(1-\frac{1}{\varepsilon^2}\right)\eta_\nu^2\right] \\ \chi_\nu &= \int_1^\infty \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\,\xi_\nu\eta_\nu\sqrt{\varepsilon^2-1}, \end{aligned}\right. \tag{47}$$

so daß unsere Intensitätsformeln (44) und (45) die Form annehmen:

$$\bar{J}_{\varepsilon'\nu} = \frac{4\pi e^2 a^2}{3 Q c^3}(\psi_\nu + 2\chi_\nu), \tag{48}$$

$$J_\nu' = \frac{8\pi e^2 a^2}{3 Q c^3}\Phi_\nu. \tag{49}$$

In (46) und (47) sind die Ausdrücke für ξ_ν und η_ν aus Gleichung (40) einzusetzen. Macht man Gebrauch von der für Zylinderfunktionen gültigen Relation:

$$H_{\alpha+1}(x) + H_{\alpha-1}(x) = \frac{2\alpha}{x} H_\alpha(x), \tag{50}$$

d. h. in unserem Fall:

$$\varepsilon[H_{ij-1}(ij\varepsilon) + H_{ij+1}(ij\varepsilon)] = 2H_{ij}(ij\varepsilon), \tag{51}$$

so ergibt sich (Φ_ν und ψ_ν schon bei Wentzel a. a. O.):

$$\Phi_\nu = \pi^2 j^2 \frac{W}{m} \int_1^\infty \varepsilon\, d\varepsilon [H^2_{ij-1}(ij\varepsilon) + H^2_{ij+1}(ij\varepsilon) - 2H^2_{ij}(ij\varepsilon)]$$

$$\psi_\nu = \pi^2 j^2 \frac{2W}{m} \left[\int_1^\infty \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} [2H^2_{ij}(ij\varepsilon) - H_{ij-1}(ij\varepsilon) H_{ij+1}(ij\varepsilon)] - \int_1^\infty \varepsilon\, d\varepsilon\, H^2_{ij}(ij\varepsilon) \right]. \tag{52}$$

$$\chi_\nu = i\pi^2 j^2 \frac{W}{2m} \int_1^\infty \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} (\varepsilon^2 - 1) \big[\big(H_{ij-1}(ij\varepsilon) + H_{ij+1}(ij\varepsilon)\big) \big(H_{ij-1}(ij\varepsilon) - H_{ij+1}(ij\varepsilon)\big) \big].$$

χ_ν läßt sich mit Hilfe der weiteren für Hankelsche Funktionen gültige Relation:

$$\frac{dH_\alpha(x)}{dx} = \frac{1}{2}\big(H_{\alpha-1}(x) - H_{\alpha+1}(x)\big) \tag{53}$$

noch in folgender Weise vereinfachen:

$$\chi_\nu = i\pi^2 j^2 \frac{W}{2m} \left\{ \frac{2H^2_{ij}(ij)}{ij} - \int_1^\infty \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \big(H^2_{ij-1}(ij\varepsilon) - H^2_{ij+1}(ij\varepsilon)\big) \right\}. \tag{54}$$

Die Integrale in (53) und (54) lassen sich auswerten mit Hilfe der Formeln von Lommel[1]), so daß man schließlich erhält:

$$\Phi_\nu = \pi^2 ij \frac{2W}{m} H_{ij}(ij)[H_{ij-1}(ij) - H_{ij}(ij)] \tag{55}$$

$$\psi_\nu = \pi^2 j^2 \frac{2W}{m} \left\{ (H_{ij-1}(ij) - H_{ij}(ij))^2 + \frac{1}{ij} H^2_{ij}(ij) + H_{ij-1}(ij) \left(\frac{\partial}{\partial\alpha} H_\alpha(ij)\right)_{\alpha=ij} - H_{ij}(ij) \left(\frac{\partial}{\partial\alpha} H_\alpha(ij)\right)_{\alpha=ij-1} \right\} \tag{56}$$

1) Nielsen, Handb. d. Th. d. Zylinderfunktionen, S. 84, Gl. (3), Leipzig 1904; Jahnke-Emde, a. a. O., S. 166.

$$
(57)\quad \left\{\begin{aligned}
\chi_\nu = &- ij^2\pi^2\frac{W}{2m}\left\{\frac{2}{ij}H_{ij}^2(ij) - \frac{1}{2}\left[\left(1-\frac{1}{ij}\right)\right.\right.\\
&\left[H_{ij}(ij)\left(\frac{\partial}{\partial\alpha}H_\alpha(ij)\right)_{\alpha=ij+1} - H_{ij+1}(ij)\left(\frac{\partial}{\partial\alpha}H_\alpha(ij)\right)_{\alpha=ij}\right]\\
&-\left(1+\frac{1}{ij}\right)\left[H_{ij-2}(ij)\left(\frac{\partial}{\partial\alpha}H_\alpha(ij)\right)_{\alpha=ij-1}\right.\\
&\left.\left.-H_{ij-1}(ij)\left(\frac{\partial}{\partial\alpha}H_\alpha(ij)\right)_{\alpha=ij-2}\right] + \frac{H_{ij+1}^2(ij)+H_{ij-1}^2(ij)}{j^2}\right.\\
&\left.-\frac{(H_{ij-1}^2(ij)-H_{ij+1}^2(ij))}{ij}\right]\Bigg\}.
\end{aligned}\right.
$$

Diese Ausdrücke entwickeln wir nunmehr nach Potenzen von j. Für große Werte von j, mit welchen wir es hier hauptsächlich zu tun haben, eignen sich am besten die Formeln von Debye[1], die wir nach Wentzel schreiben ($|y| \ll |x|$)

$$
H_{x-y}^{(1)}(x) = \sum_{n=0}^{m} b_n C_n(y)\, e^{i\frac{(n+1)2\pi}{3}} x^{-\frac{n+1}{3}},
$$

wo

$$
(58)\quad \left\{\begin{aligned}
&b_0 = -\frac{1}{3\pi}6^{1/3}\cdot 3^{1/6}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \qquad b_1 = -\frac{1}{3\pi}6^{2/3}\cdot 3^{1/6}\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)\\
&b_2 = 0 \qquad b_{n+3} = -2(n+1)b_n
\end{aligned}\right.
$$

$$
C_0(y) = 1 \qquad C_1(y) = y \qquad C_2(y) = \frac{y^3}{6} - \frac{y}{15}
$$

$$
C_4(y) = \frac{y^4}{24} - \frac{y^2}{24} + \frac{1}{280}
$$

$$
C_5(y) = \frac{y^5}{720} - \frac{7y^4}{1440} + \frac{y^2}{288} + \text{const}.
$$

Zur Berechnung der Differentialquotienten nach α in ψ_ν und χ_ν haben wir, da in $\alpha = x - y$ nur y als variabel betrachtet wird, noch zu bilden:

$$
\frac{\partial C_0(y)}{\partial(-y)} = 0 \qquad \frac{\partial C_1(y)}{\partial(-y)} = -1 \qquad \frac{\partial C_2(y)}{\partial(-y)} = -\frac{y^2}{2} + \frac{1}{15}
$$

$$
\frac{\partial C_4(y)}{\partial(-y)} = -\frac{y^3}{6} + \frac{y}{12}
$$

$$
\frac{\partial C_5(y)}{\partial(-y)} = -\frac{y^5}{120} + \frac{7y^3}{360} - \frac{y}{144}.
$$

Hiermit erhält man für (55), (56) und (57)

1) P. Debye, Math. Ann. 67. S. 535. 1909.

$$(59)\qquad \begin{cases} \Phi_\nu = \pi^2 \dfrac{2W}{m}\left(b_0 b_1 + \dfrac{1}{5} b_0^2 j^{-2/3} \ldots\right) \\ \psi_\nu = \pi^2 \dfrac{2W}{m}\left(\dfrac{2}{3} b_0 b_1 + \ldots\right) \\ \chi_\nu = \pi^2 \dfrac{2W}{m}\left(\dfrac{b_1^2}{2} j^{-1/3} + \ldots\right), \end{cases}$$

so daß schließlich aus (48) und (49) wird:

$$(60)\qquad \bar{J}_{\varepsilon\nu} = \frac{16\pi^3 e^6 Z^2 W}{Q 3 m^3 c^3 V^4}\left(\frac{1}{3} b_0 b_1 + \frac{b_1^2}{2} j^{-1/3} + \ldots\right)$$

$$(61)\qquad \bar{J}_\nu' = \frac{16\pi^3 e^6 Z^2 W}{Q 3 m^3 c^3 V^4}\left(b_0 b_1 + \frac{1}{5} b_0^2 j^{-2/3} + \ldots\right).$$

Da nach unserer klassischen Rechnung j den Frequenzen ν proportional ist, liefern diese Gleichungen die spektrale Verteilung der Energie über einen Frequenzbereich von 0 bis ∞.

§ 5. Das Korrespondenzprinzip

Das Ziel des Korrespondenzprinzips bei den Linienspektren ist bekanntlich, eine Beziehung zu finden zwischen den nach der klassischen Fourierentwicklung auftretenden Oberschwingungen einer mehrfachperiodischen Bewegung und den beobachteten Quantenfrequenzen; es bezweckt die nur auf klassischem Wege berechenbare Intensität und Polarisation den quantentheoretischen Linien zuordnen können. Nachdem wir nun im vorhergehenden für die unperiodische Hyperbelbewegung der Verteilung von Intensitäten über die klassischen Frequenzen berechnet haben, bleibt uns noch übrig, die von Kramers und Wentzel (a. a. O.) angegebenen Wege zur Verallgemeinerung des Korrespondenzprinzips auf unperiodische Systeme zu verwerten. Der erstere unterscheidet scharf zwischen zwei Arten von Quantenprozessen: Erstens kann das Elektron, wenn es in ein Atom eindringt, unter Abgabe eines Teils seiner Energie, auf eine andere Hyperbelbahn übergehen und auf dieser das Atom wieder verlassen. Durch die Gesamtheit dieser Prozesse wird ein kontinuierliches Spektrum mit der Grenze $h\nu_0 = \frac{1}{2} m v^2$ emittiert. Zweitens kann aber das Elektron in eine stationäre Bahn des Atoms übergehen und wird dann eine Linie mit einer Frequenz größer als ν_0 aussenden. Die Intensität der klassischen Frequenzen $> \nu_0$ soll nun diesen Linien zugeordnet werden, während für den kontinuierlichen Teil des Spektrums

die quantentheoretische Intensitätsverteilung gleich der klassischen gesetzt wird. Andererseits wird aber die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in einen stationären Zustand des Atoms beim Auftreffen schneller Elektronen auf neutrale Atome gleich 0 gesetzt, so daß als Beobachtungsergebnis die klassische Intensitätsverteilung bei $\nu = \nu_0$ abgeschnitten erscheinen soll.

Der andere, von Wentzel eingeschlagene Weg, zeichnet sich insbesondere aus durch seine Analogie zum Korrespondenzprinzip bei der Balmerserie. Da andererseits auch unsere bisherigen Ansätze darauf abzielten, die Ellipsenbewegung durch die Hyperbelbahn, die Fourierreihe durch das Fourierintegral zu ersetzen, so soll die Wentzelsche Methode jetzt noch etwas ausführlicher dargelegt werden.

Im Falle der Keplerellipse des Wasserstoffatoms mit der mechanischen Umlaufsfrequenz ω des Elektrons läßt sich $\dot{\mathfrak{y}}$ als Funktion der Zeit durch die Fourierreihe darstellen:

$$\dot{\mathfrak{y}} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \dot{\mathfrak{y}}_k e^{2\pi i k \omega t}. \tag{62}$$

Die vom Wasserstoffatom emittierte Quantenfrequenz ist:

$$\nu' = \frac{1}{h}(W_a - W_e) \quad (h = \text{Wirkungsquantum}), \tag{63}$$

wo W_a und W_e die Bahnenergie im Anfangs- bzw. Endzustand bedeutet und gegeben ist durch:

$$W_a = -\frac{RhZ^2}{n_a^2}, \qquad W_e = -\frac{RhZ^2}{n_e^2}. \tag{64}$$

Hierbei ist R die Rydbergfrequenz, n_a und n_e die Quantenzahl des Anfangs- bzw. Endzustandes. Die klassischen Oberschwingungen werden nun den durch ihre Quantenzahlen definierten wahren Linien durch das Korrespondenzprinzip so zugeordnet, daß:

$$k = n_a - n_e = Z\sqrt{Rh}\left(\frac{1}{\sqrt{-W_a}} - \frac{1}{\sqrt{-W_e}}\right) \tag{65}$$

ist.

Drücken wir noch ω durch die Bahnenergie W aus:

$$\omega = \frac{2R}{Z}\sqrt{\left(-\frac{W}{Rh}\right)^3} \tag{66}$$

und bilden die Umkehrung von (62)

$$\dot{\mathfrak{v}}_k = \omega \int_0^{1/\omega} \dot{\mathfrak{v}}\, e^{-2\pi i k \omega t}\, dt, \tag{67}$$

so besagt die Forderung $k = n_a - n_e$, daß der Berechnung der Intensität und Polarisation einer Spektrallinie der Wert von $\dot{\mathfrak{v}}_k$ zugrunde zu legen ist, der entsteht, wenn man im Exponenten von (67) setzt:

$$k\omega = \nu_{kl} = \frac{2}{h}\sqrt{-W^3}\left(\frac{1}{\sqrt{-W_a}} - \frac{1}{\sqrt{-W_e}}\right). \tag{68}$$

W ist dabei ein Mittelwert zwischen W_a und W_e.

Setzt man in Gleichung (68) $W_a = W_e + h\nu'$, so stellt sie bei festem W_e das gesuchte Gesetz der „Zusammenschiebung" der klassischen Frequenzen dar.

Im unperiodischen Fall der Hyperbelbewegung war zur Darstellung von $\dot{\mathfrak{v}}$ an Stelle der Fourierreihe von Gleichung (62) das Fourierintegral in Gleichung (25) getreten. Wenn wir uns nun auch hier auf den rein quantentheoretischen Standpunkt der Lichtemission stellen, so ist die Frequenz definiert durch den Übergang des Elektrons auf eine Keplerbahn geringerer Energie. Letztere ist aber dabei einfach gegeben durch die (positive) kinetische Energie des Elektrons. Wir fordern nunmehr mit Wentzel, daß die zur Berechnung der Intensitätsverteilung über die Frequenzen nötige Beziehung zwischen klassischen und Quantenfrequenzen (ν') in Analogie zum Wasserstoffall gegeben ist durch:

$$\nu_{kl} = \frac{2}{h}\sqrt{W^3}\left(\frac{1}{\sqrt{W_e}} - \frac{1}{\sqrt{W_a}}\right), \tag{69}$$

wobei noch einzusetzen ist $W_e = W_a - h\nu'$. Wie man sich leicht überzeugt, entspricht in (69) bei gegebenen W_a die klassische Frequenz $\nu = \infty$ der beobachteten Emissionsgrenze:

$$\nu_0 = \frac{W_a}{h}. \tag{70}$$

Unter Einführung dieser Beziehung in (69) erhält man:

$$\nu_{kl} = 2\sqrt{\left(\frac{W}{h}\right)^3}\left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu'}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right). \tag{71}$$

Damit ist auch der Wert von j, der in (60) und (61) einzusetzen ist, bestimmt als:

$$j = Z\sqrt{R}\left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu'}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right), \tag{72}$$

wobei R die Rydbergfrequenz ist mit dem Wert:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}.$$

§ 6. Definition des Polarisationsgrades

Die Polarisation einer Röntgenstrahlung wird nach Barkla[1]) bekanntlich bestimmt durch die ungleiche Verteilung der von einem Sekundärstrahler gestreuten Intensität. Die Anschauung ist dabei die, daß im Sekundärstrahler Elektronen durch die auftreffenden transversalen Schwingungen beschleunigt werden und dann ihrerseits strahlen und zwar maximal senkrecht zur Schwingungsrichtung, minimal in derselben. Wenn also im Primärstrahl eine bestimmte Ebene durch den elektrischen Vektor bevorzugt ist, so wird die Sekundärstrahlenergie in der darauf senkrechten Richtung einen Höchstwert haben, bei Beobachtung parallel der Vorzugsrichtung des elektrischen Vektors ein Minimum. Die Streuung läßt man am besten an leichten Körpern (Paraffin, Pappe usw.) erfolgen, um nicht durch sekundäre Eigenstrahlung gestört zu werden. Die Definition des Polarisationsgrads auf Grund solcher Beobachtungen ist bei den verschiedenen Forschern keineswegs einheitlich, sondern immer ganz den Einzelheiten des jeweiligen Versuchs angepaßt. Im allgemeinen wird die Röntgenröhre um die Richtung des Primärstrahls drehbar angeordnet, und die gestreute Intensität mittels der Ionisationsmethode bestimmt. Dazu werden bei Barkla und Bassler in der Ebene senkrecht zum Primärstrahl zwei Kondensatoren A_1 und A_2, die mit Elektrometern verbunden sind, in um 90° verschiedenen Richtungen angebracht. Die Röntgenröhre wird zuerst so gestellt, daß die Kathodenstrahlrichtung der Richtung eines der beiden beobachteten Sekundärstrahlen parallel ist, dann der Radiator eine gewisse Zeit t bestrahlt und die Ausschläge x_1 bzw. x_2 der beiden Elektrometer beobachtet. Nach den Angaben Barklas soll nun die Röntgen-

1) C. G. Barkla, a. a. O.

röhre um 90° gedreht und der Radiator solange Zeit bestrahlt werden, bis das Elektrometer an A_1 denselben Ausschlag $y_1 = x_1$ wie vorher gibt. An A_2 werde jetzt der Ausschlag y_2 beobachtet. Als Maß der Polarisation (P) kann man dann den Wert von $\frac{y_1 - z_1}{x_1}$ betrachten. In der Arbeit von Bassler dagegen wird der Radiator auch mit der um 90° gedrehten Röhre dieselbe Zeit t wie bei der ersten Röhrenstellung bestrahlt, so daß an A_1 nunmehr der Ausschlag z_1 beobachtet werde. Definiert man dann als mittlere Sekundärintensität:

$$S = \frac{x_1 + z_1}{2}$$

und als Maß der Polarisation:

$$\Delta = \frac{x_1 - z_1}{2},$$

so beträgt die Polarisation in Prozenten der mittleren Sekundärintensität:

$$P\frac{0}{0} = 100\,\frac{x_1 - z_1}{x_1 + z_1}.$$

Kirkpatrick[1]) endlich verwendet überhaupt nur einen Kondensator und gibt einfach das Verhältnis der Elektrometerausschläge bei zwei um 90° verschiedenen Stellungen der Röhre und gleicher Belichtungsdauer an. Wir werden uns im folgenden bei der Diskussion unserer Rechnungsergebnisse an die Basslersche Definition anschließen.

§ 7. Diskussion

Wir bestimmen zuerst die Polarisation in Abhängigkeit von j (d. h. von den klassischen Frequenzen). Damit bleibt die Rechnung vorläufig noch von den in § 5 erwähnten verschiedenen Formulierungen des Korrespondenzprinzips unabhängig.

Aus Gleichung (60) und (61) folgt mit Hilfe von (72) sofort, daß für $j = \infty$

$$(73) \qquad {}^1/_3\,\overline{J_\nu} = \overline{J_{\xi'}}$$

wird; mit anderen Worten: Die x'-Komponente der Beschleunigung $\dot{v}$ liefert ${}^1/_3$ der Gesamtintensität. Der Rest wird infolge der Rotationssymmetrie der Emission um den Kathoden-

1) P. Kirkpatrick, Phys. Rev. 22. S. 226. 1922.

strahl zu gleichen Beträgen von den Beschleunigungen in der y'- und z'-Richtung erzeugt. Keine Richtung ist also durch den elektrischen Vektor bevorzugt, die Polarisation muß verschwinden (vgl. § 1). Für kleinere ν-Werte nimmt (infolge des kleineren Betrags des Exponenten von j in Gleichung (60) vgl. mit Gleichung (61)) $\overline{J_{\xi'\nu}}$ rascher zu als $\overline{J_\nu}$, die x'-Richtung wird also für den elektrischen Vektor Vorzugsrichtung auf Kosten der anderen. Um uns über den Verlauf dieses Polarisationsanstiegs von $j = \infty$ aus zu unterrichten, suchen wir die zu einigen Werten k_i des Verhältnisses $\overline{J_{\xi'\nu}}/\overline{J_\nu}$ gehörigen Werte von j zu bestimmen. ($^1/_3 < k < 1$). Wir bilden zuerst: $\frac{\overline{J_{\xi'\nu}}}{\overline{J_\nu}} = k_1 = \frac{1}{2}$, d. h. die y'- und z'-Komponente von $\mathfrak{v}$ liefere je noch $^1/_4 \overline{J_{\nu'}}$. Denken wir uns die Beobachtungsrichtung mit der z'-Richtung (senkrecht zum Kathodenstrahl) zusammenfallend, so wird am Sekundärstrahler das Komponentenverhältnis $x : y = 2 : 1$ beobachtet werden oder der Polarisationsgrad in Basslerscher Bezeichnung wird: $P = 33^1/_3$ Proz.

Nach Gleichung (60) und (61) erhält man:

$$\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{2}\frac{b_1}{b_0} j^{-1/3}\right) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{10}\frac{b_0}{b_1} j^{-2/3}\right)$$

und daraus mit Hilfe der Werte von $b_0 = 0{,}89$ und $b_1 = 0{,}81$

$$j = 25{,}6\,.$$

Weiter bestimmen wir noch die Werte von j für:

$$\frac{\overline{J_{\xi'\nu}}}{\overline{J_\nu}} = k_2 = \frac{11}{20} \qquad \text{Polarisation: 42 Proz.}$$

$$\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{2}\frac{b_1}{b_0} j^{-1/3}\right) = \left(\frac{11}{20} + 1{,}1\,\frac{b_0}{b_1} j^{-2/3}\right) \qquad j = 4{,}91\,,$$

$$\frac{\overline{J_{\xi'\nu}}}{\overline{J_\nu}} = k_3 = \frac{3}{5} \qquad \text{Polarisation: 50 Proz.}$$

$$\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{2}\frac{b_1}{b_0} j^{-1/3}\right) = \left(\frac{3}{5} + \frac{3}{25}\frac{b_0}{b_1} j^{-2/3}\right) \qquad j = 2{,}74\,,$$

$$\frac{\overline{J_{\xi'\nu}}}{\overline{J_\nu}} = k_4 = \frac{2}{3} \qquad \text{Polarisation: 60 Proz.}$$

$$\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{2}\frac{b_1}{b_0} j^{-1/3}\right) = \left(\frac{2}{3} + \frac{2}{15}\frac{b_0}{b_1} j^{-2/3}\right) \qquad j = 1{,}33\,.$$

Aus diesen Zahlen folgt, daß im klassischen Spektrum die Polarisation von den unendlich großen Frequenzen aus relativ rasch auf einen hohen Betrag anwächst. Würde man nun den Übergang zu den Quantenfrequenzen in der Kramersschen Weise durch Abschneiden der zu großen Frequenzen vollziehen, so ergäbe sich eine in gewisser Weise von der Spannung abhängige Polarisation der Grenzfrequenz. Um einen größenordnungsmäßigen Überblick zu bekommen, betrachten wir etwa einen Spektralbereich, wie er den Kuhlenkampffschen (a. a. O.) Messungen entspricht. ($\nu \cong 10^{18}\,\mathrm{sec}^{-1}$ Spannung $\sim$ 10000 Volt). Dem ν der Grenze entspricht in Kramersscher Berechnung ein j-Wert von etwa 1,5—3. Dies entspricht, wie man sieht, schon einer Polarisation von 40 bis 60 Proz., die für die kleineren ν-Werte wahrscheinlich auf praktisch 100 Proz. steigen würde. Genaueres kann wegen der in diesem Bereich schlechten Konvergenz der Debyeschen Entwicklungen aus unseren Formeln nicht abgelesen werden.

Um andererseits die j-Werte nach Wentzel auf die zugehörigen Quantenfrequenzen umzurechnen, dient Gleichung (72). Hierin entspricht dem Wert $j = \infty$ die Grenzfrequenz ν_0. Jetzt erscheint also die Grenze unpolarisiert. Weiter folgt, daß der Polarisationsanstieg von der Röhrenspannung und der Atomnummer des Antikathodenmaterials abhängt. Die quantitative Art dieser Abhängigkeit wird am deutlichsten aus der folgenden Fig. 3, wo als Abszisse die Frequenzen ν und als Ordinate der Polarisationsgrad aufgetragen ist. Bei jeder der vier Spannungen 7000 Volt, 10000 Volt, 15000 Volt, 20000 Volt sind die Kurven für die drei Elemente Al ($Z = 13$), Cu ($Z = 29$), Ag ($Z = 47$) als Antikathodenmaterial berechnet. Charakteristisch ist das außerordentlich rasche Wachsen der Polarisation auf den relativ hohen Wert von z. B. 40 Proz. Weiter ergibt sich, daß mit steigender Atomnummer und zunehmender Spannung die Polarisation von der Grenze aus langsamer anwächst. Die letztere Erscheinung, d. h. die Spannungsabhängigkeit ist ausschließlich eine Folge der von uns gewählten Form des Korrespondenzprinzips und hat mit dem mechanischen Vorgang der Elektronenbewegung keinen Zusammenhang. Durch Gleichung (72) wird ja gewissermaßen der (eindimensionale) klassische Frequenzbereich von $\nu = 0$ bis

$\nu = \infty$ auf den Teilbereich zwischen $\nu' = 0$ und $\nu' = \nu_0$ abgebildet. Je kleiner also die Röhrenspannung ist, desto kleiner wird ν_0 und desto mehr erscheinen die klassischen Frequenzen zusammengedrängt. Daraus ergibt sich aber notwendigerweise der Eindruck eines rascheren Polarisationsanstiegs.

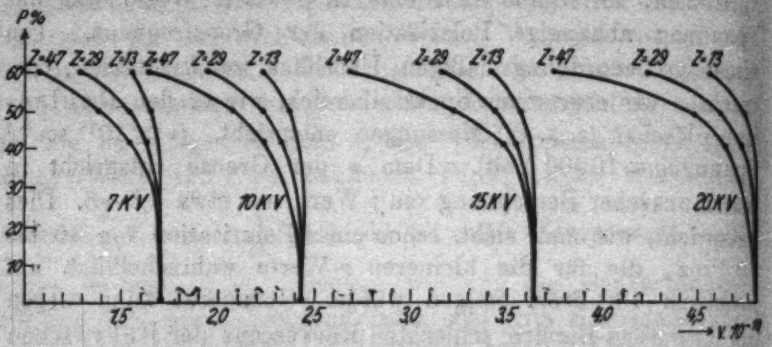


Fig. 3. Frequenzabhängigkeit des Polarisationsgrades von Spannung und Antikathodenmaterial

Einen besseren Überblick über den experimentell zu erwartenden Befund wollen wir aber noch dadurch geben, daß wir von den Schwingungszahlen zu den Wellenlängen λ übergehen. Wir ändern die vorige Fig. 3 also derart ab, daß wir als Abszisse $\lambda = \frac{c}{\nu}$ auftragen, Fig. 4. Nunmehr bewirkt

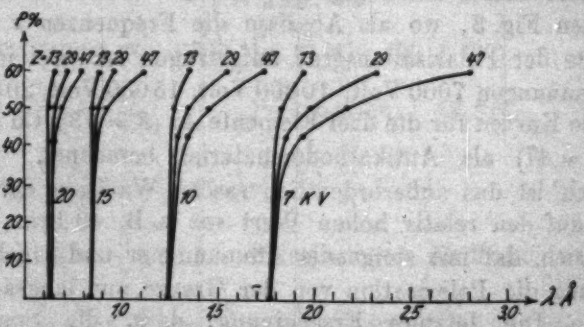


Fig. 4. Wellenlängenabhängigkeit des Polarisationsgrades von Spannung und Antikathodenmaterial

wachsende Spannung und abnehmendes Atomgewicht der Antikathode einen rascheren Polarisationsanstieg. In einer weiteren Fig. 5 tragen wir als Ordinate die Abstände derjenigen

Wellenlängen von der betreffenden Grenzwellenlänge auf, für die der Polarisationsgrad 60 Proz. beträgt. Abszisse ist die Spannung in Volt. Daraus ist nunmehr für beliebige Spannungen der Polarisationsanstieg leicht abzulesen.

Unsere Fig. 4 und 5 werden der Wirklichkeit insofern noch nicht gerecht, als wir bis jetzt immer angenommen haben, daß jedes Elektron im ersten Atom, auf das es auftrifft, zur Emission eines Röntgenimpulses kommt. Dies wird aber nur in wenigen Fällen zutreffen — selbst unter der von uns gemachten Annahme einer dünnen Antikathode —, sondern im allgemeinen wird ein Elektron vor der Umsetzung seiner kinetischen Energie in Strahlung zuerst eine Anzahl von Atomen

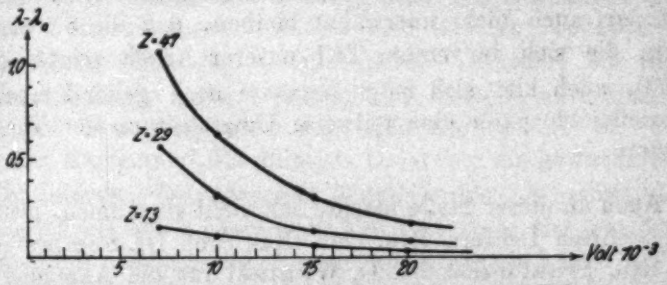


Fig. 5. Entfernung von der Grenze der 60proz. Polarisation

strahlungslos durchsetzen. Es ist daher möglich, daß es vor der Emission seine Anfangsrichtung in beliebiger Weise ändert. Dadurch wird die Eigenschaft der Kathodenstrahlrichtung, Vorzugsrichtung der emittierenden Elektronen zu sein, verwischt. Dies hat aber notwendigerweise eine Herabminderung der Polarisation zur Folge, die vielleicht auch noch irgendwie frequenzabhängig ist. Wir erwarten daher, daß die Kurven der Fig. 4 bei der Beobachtung im ganzen heruntergerückt werden. Über diesen Betrag der Verzerrung können wir natürlich schwerlich theoretische Voraussagen machen.

Zur Prüfung der Theorie gibt es zurzeit noch keine ausreichenden experimentellen Beobachtungen. Kirkpatrick (a. a. O.) hat bei den größeren Wellenlängen des Spektrums einen Anstieg der Polarisation nach der Grenze hin beobachtet; doch hat dieser Anstieg offenbar nichts mit dem von uns hier vorausgesagten Effekt zu tun, sondern rührt ver-

mutlich von dem Einfluß der Diffusion der Kathodenstrahlen her. Da Kirkpatrick aber mit sehr hohen Spannungen (etwa 25—60000 Volt) arbeitete und mit seiner Methode den Bereich in unmittelbarer Nähe der Grenze nicht analysieren konnte, mußte ihm der uns wesentlich interessierende, starke Polarisationsabfall an der Grenze entgehen. Nur eine Messung an weichen Röntgenstrahlen mit schwerer Antikathode könnte möglicherweise darüber experimentellen Aufschluß geben, der dadurch von besonderer Bedeutung wäre, daß auf diese Weise darüber experimentellen Aufschluß geben, der dadurch von besonderer Bedeutung wäre, daß auf diese Weise eine Entscheidung zwischen den Formulierungen des Korrespondenzprinzips von Kramers und Wentzel möglich würde. Allerdings darf auch nicht unerwähnt bleiben, daß die Schwierigkeiten, die sich im ersten Teil unserer Arbeit zeigten (vgl. S. 503), auch hier sich möglicherweise noch geltend machen, und vielleicht später eine teilweise Umgestaltung der Theorie erfordern.

Auch an dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, meinen hochverehrten Lehrern Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Sommerfeld und Hrn. Privatdozent Dr. G. Wentzel für die Anregung zu dieser Arbeit und die mannigfachen Ratschläge bei der Ausführung derselben, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

München, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 31. Juli 1926)

4. *Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Quarz, Flußspat und Gips;* von *Albrecht Dieterich*

(Kieler Dissertation)

Während die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Gasen und Flüssigkeiten den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet hat, ist das Beobachtungsmaterial, das über das entsprechende Verhalten bei festen Körpern vorliegt, äußerst dürftig und teilweise sehr unsicher. Noch am häufigsten untersucht sind Körper, die wie Glas, Glimmer, Hartgummi, Paraffin als Isolatoren ein gewisses technisches Interesse beanspruchen können, während andere, wohl definierte, wie es insbesondere Kristalle sind, fast gar keine Bearbeitung erfahren haben. Die nachstehende kleine Tabelle umfaßt wohl so ziemlich sämtliche dielektrische Temperaturkoeffizienten der bisher untersuchten festen Körper (s. Tab. 1).

Wenngleich es nicht zulässig ist, aus diesen spärlichen Angaben schon Schlüsse über das Verhalten der Dielektrizitätskonstante fester Körper zu ziehen, so sei doch darauf hingewiesen, daß bei allen untersuchten Substanzen eine Zunahme mit steigender Temperatur beobachtet worden ist, wobei allerdings bei zweien derselben, bei Paraffin und Quarz, auch gegenteilige Angaben vorliegen. Läßt man Paraffin als schlecht definierten Körper, bei dem unter Umständen auch eingeschlossene Luftblasen stören können, außer Betracht, so ist es nur die Hasenoehrlsche Angabe über Quarz, die eine Ausnahme zu liefern scheint; es sei jedoch schon jetzt hervorgehoben, daß sie nach meinen Messungen dem Sinn und der Größe nach unrichtig ist. Ferner ist zu bemerken, daß die an Glas gewonnenen Angaben eine deutliche Abhängigkeit des dielektrischen Temperaturkoeffizienten von der Ladungsdauer erkennen lassen, derart, daß bei länger einwirkender Ladung

Tabelle 1

Beobachter	Temperaturbereich von Grad	bis Grad	Frequenz	Ladungszeit Sek.	Glas	Ebonit	Paraffin	Glimmer	Quarz	Schwefel
W. Cassie[1]) . . .	20	70	—	0,02	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,01	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—
M. Bouty[2]) . . .	0	400	—	0,01 bis 1	—	—	—	$< 10^{-4}$	—	—
H. Pellat und P. Sacerdote[3]) .	10	20	—	∞	—	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$	$-\ 3{,}6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Curie u. J. Compan[4])	− 185	+ 18	—	10	$1 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—
	—		—	0,05	$8 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	pos. Wert	—
A. Wüllner und M. Wien[5]). . .	0	30	—	10	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—
	—		—	1	$3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—
F. Hasenoehrl[6]) .	10	30	60	—	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$-\ 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	—	$-\ 1 \cdot 10^{-3}$	—
E. Mattenklodt[7]) .	0	50	?	—	—	—	—	$< 3 \cdot 10^{-6}$	—	—
F. Schmidt[8]). . .	− 140	+140	—	∞	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$ kristall.
H. Joachim[9]) . .	− 180	+ 17	10^6	—	—	—	—	—	—	$< 2 \cdot 10^{-5}$ amorph.
S. Gagnebin[10]) . .	220	300	?	—	—	—	—	—	großer pos. Wert	

1) W. Cassie, Phil. Trans. 181. A. 1. 1890.
2) M. Bouty, Ann. d. Chim. et d. Phys. 24. S. 394. 1891.
3) H. Pellat u. P. Sacerdote, C. rend. 127. S. 544. 1898.
4) J. Curie u. J. Compan, C. rend. 134. S. 1295. 1902.
5) A. Wüllner und M. Wien, Ann. d. Phys. 9. S. 1217. 1902.
6) F. Hasenoehrl, Wien, Ber. Math.-Naturw. Klasse 106. S. 69. 1897. Abt. II. a.
7) E. Mattenklodt, Ann. d. Phys. 27. S. 359. 1908.
8) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 44. S. 329. 1914.
9) H. Joachim, Ann. d. Phys. 60. S. 591. 1919.
10) S. Gagnebin, C. R. soc. suisse d. Phys. 1923.

die Zunahme größer ist. Ähnliches hat Errera[1]) auch für andere Dielektrika in der Nähe ihres Schmelzpunktes gefunden. Ob dies allgemein zu erwarten ist, läßt sich natürlich nicht sagen; doch deuten die Versuche von Schweidler[2]), die eine Vergrößerung der Rückstandsbildung mit steigender Temperatur ergeben, darauf hin, daß man den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante wahrscheinlich kleiner und richtiger bestimmt, wenn man bei der Messung Rückstandsbildung vermeidet.

Im folgenden werde kurz über diesbezügliche Messungen berichtet, die ich an gut ausgebildeten Quarz-, Flußspat- und Gipskristallen angestellt habe. Zur Erprobung der Methode wurde außerdem Glas als das Material, über das bisher die meisten Angaben vorliegen, mit untersucht.

Meßmethode und Versuchsanordnung

Um nicht durch Rückstandsbildung gestört zu werden, empfiehlt es sich, mit hochfrequenter Wechselspannung zu arbeiten. Hierzu eignet sich einmal die Verwendung der Brückenanordnung, wie sie hauptsächlich von Nernst und seinen Schülern[3]) auch für Hochfrequenzmessungen ausgebildet worden ist; bei der Kleinheit der zu erwartenden Änderungen dürfte sie nur bei Anwendung großer Temperaturdifferenzen mit Vorteil brauchbar sein. Will man mit kleinen Temperaturerhöhungen auskommen, so ist eine Messung durch Resonanzeinstellung zwischen zwei durch Elektronenröhren betriebenen Schwingungskreisen wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit bei Benützung des Überlagerungsverfahrens entschieden noch günstiger. Es wurde daher diese zweite Methode gewählt. Von einer ins einzelne gehenden Beschreibung kann angesichts der ausführlichen Literatur[4]) Abstand

1) M. J. Errera, Journ. d. Phys. 5. S. 804. 1924.
2) E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. 24. S. 759. 1907.
3) Vgl. z. B. H. Joachim, a. a. O.
4) L. Pungs und G. Preuner, Phys. Ztschr. 20. S. 543. 1919; J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 572. 1919; G. Falkenberg Ann. d. Phys. 61. S. 167. 1920; W. Hammer, Ber. Naturf. Ges. Freiburg 22. S. 2. 1920; E. Grüneisen und E. Merkel, Ztschr. f. Phys. 2. S. 277. 1920.

genommen werden; nur auf das Prinzip und Einzelheiten, die durch den besonderen Zweck bedingt sind, möge hingewiesen werden.

Zwei einander möglichst gleichgemachte, mit Elektronenröhren ϱ_1 und ϱ_2 in Spannungsteilerschaltung betriebene Schwingungskreise I und II liefern ungedämpfte Schwingungen (vgl. Fig. 1). Die Selbstinduktionsspulen L_1 und L_2 seien dabei tunlichst gleichgemacht (auch bezüglich ihrer Eigenkapazitäten). Die Kapazität des Kreises II bildet der „Untersuchungskondensator" C_2, der das zu untersuchende Dielektrikum enthält; er befindet sich

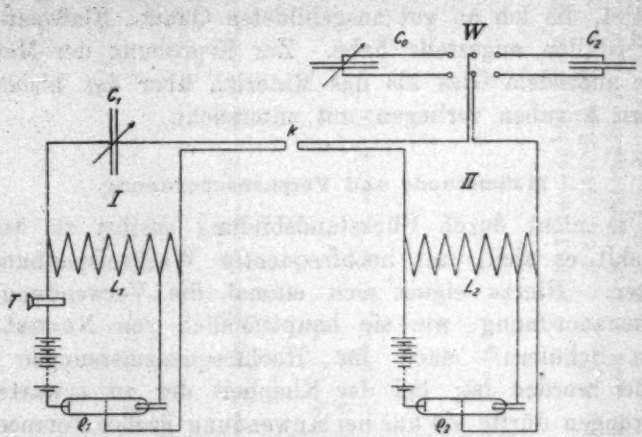


Fig. 1

in einem Thermostaten. Kreis I enthält den „Meßkondensator" C_1, der sehr fein meßbar verändert werden kann. Beide Kreise sind bei k lose gekoppelt. Es entsteht also eine Überlagerungsschwingung, so daß bei entsprechender Differenz der Frequenzen in einem an geeigneter Stelle eingeschalteten Telephon T ein Schwebungston gehört wird. Nach dem Vorgang von Herweg empfiehlt es sich, diesen (nicht zu tiefen) Ton nochmals mit einem Summerton festgehaltener Höhe zu Schwebungen zu bringen. Hierdurch erreicht man eine sehr genaue Einstellung auf das Minimum der akustischen Schwebungen.

Wird jetzt die Temperatur im Thermostaten erhöht und hierdurch die Kapazität des Untersuchungskondensators geändert, so treten Schwebungen des Telephontones gegen den Summerton auf. Ist etwa die Frequenz des Untersuchungskreises

400000 — diese Frequenz wurde u. a. angewandt — und ändert sie sich um $\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{400000}$, so wird nach dieser Änderung $\Delta n = 1$ Schwbg./sec gehört werden. Die Methode mißt also die relative Frequenzänderung $\frac{\Delta n}{n}$; man kann aus ihr auf die entsprechende Kapazitätsänderung schließen nach der Beziehung

$$\frac{\Delta n}{n} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta C}{C}.$$ [1])

Die Änderung der Tonhöhe wurde durch eine entsprechende am Meßkondensator vorgenommene und abgelesene, relative Kapazitätsänderung $\frac{\Delta C}{C}$ kompensiert. Man erhält so bei ursprünglich völliger Gleichheit der Kreise unmittelbar den gesuchten Wert

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}.$$

Da von der Erwärmung des zu untersuchenden Dielektrikums bis zur Erreichung genügender Temperaturkonstanz eine lange Zeit erforderlich war — eine Messung zwischen zwei Temperaturen nahm etwa 3 Stunden in Anspruch — so konnte die bei der Anfangstemperatur erfolgte Abstimmung der beiden Systeme nicht vollkommen aufrecht erhalten werden, indem in dieser Zeit Frequenzänderungen von einigen Zehntelpromille unvermeidlich waren. Diesem Umstand wurde dadurch Rechnung getragen, daß der Kondensator mit dem zu erwärmenden Dielektrikum mittels der Wippe W ersetzt werden konnte durch eine auf konstanter Temperatur gehaltene Kapazität C_0, die ihm zu Beginn der Messung gleichgemacht worden war. Dieselbe bestand aus einem sehr stabil nach dem Modell der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gebauten Luftkondensator [2]), dem zur Abstimmung ein sehr großer, vorzüglicher Seibtscher Drehkondensator vorgeschaltet war.

---

1) Die Frequenz eines durch einen Röhrensender angeregten Schwingungskreises ist durch die Thomsonformel zwar nur angenähert bestimmt; die Annäherung ist jedoch hinreichend, um nicht zu große Kapazitätsänderungen aus ihr zu berechnen.

2) E. Giebe, Ztschr. f. Instrumentenkunde 29. S. 278. 1909.

Letzterem lag noch zur Feinabstimmung ein sehr viel kleinerer parallel geschaltet. Es wurde also die Kapazitätsänderung des Kondensators, der das zu erwärmende Dielektrikum enthielt, immer gemessen gegen ein System, das gegen den Schwingungskreis mit der erwähnten Präzisionskapazität abgeglichen war. Auf diese Weise konnte eine für die gegebenen Verhältnisse außerordentlich hohe Meßgenauigkeit erreicht werden.

Die größte Schwierigkeit der ganzen Untersuchung bestand aber darin, den Kondensator, der das zu erwärmende Dielektrikum aufnehmen sollte, so zu gestalten, daß nicht seine Kapazität beim Erhitzen durch unkontrollierbare Wirkungen der Umgebung beeinflußt wurde. Naheliegend war es, hierfür einen Dreiplattenkondensator zu verwenden, bei dem die innere Platte möglichst vollständig von dem Dielektrikum umgeben war, während die beiden äußeren „Schutzplatten" mit den umgebenden Teilen der Thermostatenanordnung in gut leitender Verbindung standen. Die Konstruktion nach diesem Prinzip war unbedingt erforderlich, um überhaupt zum Ziel zu gelangen; indessen waren viele Versuche nötig, um vor allem die Zuführungen so zu verlegen, daß keine kapazitiven Störungen beim Erwärmen auftraten.

Im wesentlichen war die Anordnung folgendermaßen aufgebaut. Zwei durch beiderseitiges Versilbern mit Belegungen versehene Kristallplatten wurden abwechselnd mit Messingscheiben von etwas geringerem Durchmesser als dem der Belegungen übereinander gelegt, so daß jede Kristallplatte zwischen zwei Messingscheiben lag. Zwischen jeder Berührungsfläche lagen Stanniolpolster, um einen sicheren Kontakt zwischen den Belegungen und den Messingscheiben zu erreichen. Ein Metallrahmen erlaubte die äußeren Metallscheiben in Führungen mittels einer Feder mit mäßigem Druck parallel gegeneinander zu pressen. Diese Vorrichtung stellt den geforderten Dreiplattenkondensator dar, dessen „äußere" Belegungen durch den Metallrahmen in leitender Verbindung stehen. Der Metallrahmen war von innen direkt an den Deckel eines öldichten Messingkastens geschraubt, so daß alle leitenden Teile im Kasten gleiches Potential mit ihm hatten, außer der „inneren" Platte und ihrer Zuführung. Diese wurde bewerkstelligt durch einen stabilen, dicken Kupferdraht, der isoliert durch ein

weites Ansatzrohr auf möglichst kurzem Wege zur mittleren Platte geführt war. Die äußeren Kondensatorbelegungen waren über den Schutzkasten geerdet.

Der Kasten selbst tauchte in ein als Thermostat dienendes großes Ölbad, dessen Temperatur durch elektrische Heizung erhöht und durch Rührer ausgeglichen wurde. Die Störungen waren schließlich so weit beseitigt, daß wiederholtes Zerlegen und Wiederzusammensetzen der Apparatur keinen erkennbaren Einfluß auf die Meßresultate lieferte, obwohl es unmöglich war, die Versuchsverhältnisse immer ganz genau zu reproduzieren.

Selbstverständlich müssen die bei der Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen nötigen Vorsichtsmaßregeln auch bei der übrigen Apparatur angewandt werden. So war der dem Beobachter zugewandte „Meßkreis" I mit allen seinen Teilen in einem großen geerdeten Blechkasten untergebracht, um ihn vor kapazitiver Beeinflussung durch den Beobachter zu schützen. Alle bei den Messungen nötigen Verstellungen an Kapazitäten konnten vom Beobachtungsplatz aus mittels Fernübertragungen geschehen, die zugleich eine sichere Ablesung erlaubten.

Die Kunstgriffe, die eine besonders gute Konstanz der Frequenzen ermöglichen, sind bei Herweg, insbesondere bei Grüneisen und Merkel[1]) so eingehend besprochen, daß auch hierüber auf diese Arbeiten verwiesen werden kann.

Die Untersuchungen wurden in verschiedenen Temperaturintervallen innerhalb eines Bereiches von 10—50 Celsiusgraden angestellt; die Frequenz der verwendeten Schwingungen war bei den meisten Versuchen etwa $6{,}4 \cdot 10^5$, gelegentlich auch 4 und $9{,}7 \cdot 10^5$. Innerhalb der Beobachtungsfehler ergaben sich die gemessenen Temperaturkoeffizienten als unabhängig von der mittleren Versuchstemperatur und von der Frequenz.

Das Material

1. Quarz. Quarz ist, wenn er klar ist, stets sehr rein. Die benutzten vollkommen klaren, quadratischen Platten von 4 cm Kantenlänge und von 1,5 mm Dicke waren von der Firma Voigt & Hochgesang, Göttingen, bezogen; sie stammen aus zwei linksdrehenden, unverzwillingten Kristallindividuen und sind senkrecht zur Achse geschnitten.

1) E. Grüneisen und E. Merkel, a. a. O.

2. Flußspat. Die verwendeten Flußspatplatten hatten ursprünglich als Schutzplatten für Zeiss sche Thermoelemente[1]) gedient, wobei von einer größeren Anzahl die reinsten ausgewählt waren. Untersucht wurden im ganzen vier kreisförmige Platten von 4 cm Durchmesser und 2 mm Dicke; zwei von ihnen waren fast völlig klar und farblos, die beiden anderen an einigen Stellen von weißlichen Schleiern durchzogen, die wohl als Wachstumstörungen oder geringe Einlagerungen zu deuten sind; im übrigen waren auch diese Platten klar und durchsichtig. Da Flußspat im regulären System kristallisiert, spielt die Orientierung keine Rolle.

3. Gips. Aus einem großen, klaren Kristall aus Girgenti, den ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Professor Spangenberg verdanke, waren durch Spalten parallel der besten Spaltbarkeit (010) zwei Platten von 1 bzw. 2,5 mm Dicke hergestellt; ihre Flächen waren für kreisförmige Belegungen von 4 cm Durchmesser hinreichend groß.

4. Glas. Wie schon erwähnt, wurde Glas zum Ausprobieren der Meßmethode mituntersucht und zwar ein aus einer photographischen Platte hergestelltes Stück, Plattendicke 1 mm, ferner Glas mit besonders geringen Hysteresisverlusten — sogenanntes Minosglas[2]) — von der gleichen Stärke.

Die Platten wurden, um einen möglichst einwandfreien Kontakt zu erhalten, nach dem bekannten Böttgerschen Verfahren versilbert und dann verkupfert. Bei geeigneter Schichtdicke lassen sich dann durch Absprengen mit einem scharfen Messer gut definierte Ränder erhalten. Bei den Gipsplatten war wegen der merklichen Wasserlöslichkeit des Materials eine Versilberung untunlich; daher mußten hier die Belegungen unter Zwischenschaltung von Stanniolpolstern aufgepreßt werden. Vorher war durch Messungen an Flußspatplatten festgestellt worden, daß hierdurch die Größe des Temperaturkoeffizienten nicht beeinflußt wird; allerdings ist die Meßgenauigkeit in diesem Falle etwas geringer.

---

1) W. Voege, Physik. Ztschr. 21. S. 288. 1920.

2) Von der Firma Schott, Jena, dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

Berechnung der Messungen, Genauigkeit, Fehlerquellen und Korrektionen

Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante ε werde in üblicher Weise definiert durch

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\vartheta}$$

Ändern sich die Abmessungen des Kondensators beim Erwärmen nicht oder nur sehr wenig, so kann man $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ durch $\Delta C/C$ ersetzen, bzw. bei Einführung der Frequenz n durch $2\Delta n/n$. Der letzte Ausdruck erlaubt bequem die Genauigkeit abzuschätzen, mit der die Kapazitätsänderung gemessen wird, wenn man dazu die Tonhöhenänderung des Schwebungstones, den die beiden Systeme zusammen bei nicht völliger Abstimmung liefern, bestimmt.[1]) Bei meinen Messungen wurde direkt die Kapazitätsänderung ΔC gemessen und zwar auf $1 \cdot 10^{-3}$ cm. An und für sich macht es keine besonderen Schwierigkeiten, diese Einstellschärfe zu verzehnfachen, doch erwies sich dies als zwecklos in Anbetracht der geringen Genauigkeit, mit der die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ konstant gehalten werden konnte. Die Kapazität C des Kondensators vor dem Erhitzen war in einer Brückenschaltung bestimmt. Die Genauigkeit, mit der der ganze Temperaturkoeffizient erhalten wurde, schwankte natürlich mit seiner Größe; bei Glas und Flußspat, bei denen die günstigsten Bedingungen vorlagen, betrug sie etwa 2 Proz. Diese Angabe bezieht sich nur auf den Ausdruck, wie er sich ausschließlich aus den elektrischen und Temperaturmessungen zusammen ergibt.

Bei der hohen Empfindlichkeit des Überlagerungsverfahrens gegen Frequenzänderungen ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß Änderungen der Leitfähigkeit der Dielektrika mit der Temperatur die Einstellungen beeinflussen konnten, indessen zeigten Isolationsmessungen bei den verwendeten Temperaturen, daß eine Einwirkung auf die Resonanzlage in meßbarem Betrage nicht vorhanden war.

Eine sehr merkliche Korrektion ist hingegen erforderlich, um den Einfluß der thermischen Ausdehnung des Dielektrikums auf die gemessene Kapazitätsänderung zu berücksichtigen. Ist α

1) Vgl. z. B. E. Grüneisen und E. Merkel, a. a. O.

der lineare Ausdehnungskoeffizient eines isotropen Dielektrikums, so wächst bei einer Erwärmung um ϑ Grad die Kapazität infolge der Vergrößerung der belegten Fläche und nimmt zugleich infolge der Abstandsvergrößerung der Belege ab, so daß ohne gleichzeitige Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur die neue Kapazität

$$C' = C(1 + \alpha\vartheta)^2/(1 + \alpha\vartheta) = C(1 + \alpha\vartheta)$$

wäre. Um also den wahren Wert des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante zu erhalten, ist von dem direkt aus den Messungen ermittelten Temperaturkoeffizienten der Kapazität der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der dielektrischen Substanz abzuziehen. Bei nichtisotropen Materialien sind natürlich die den Richtungen entsprechenden Koeffizienten zu benutzen.

Um ein Bild von der Übereinstimmung zu geben, die bei einem Material wie Flußspat zu erhalten war, mögen die Ergebnisse sämtlicher hieran gemachten Messungen mitgeteilt werden. Tab. 2 und 3 enthalten die Temperaturkoeffizienten, wenn der Untersuchungskondensator aus den beiden besten Platten zusammengesetzt war; die der Tab. 3 sind gewonnen, nachdem die Apparatur zerlegt und wieder neu zusammengesetzt war. Tab. 4 enthält die an den weniger klaren Platten gemessenen Koeffizienten, Tab. 5 schließlich die Werte, welche die Kombination einer besseren und einer weniger klaren Platte lieferte. Die Frequenz n war in allen Fällen dieselbe, nämlich angenähert $6{,}4 \cdot 10^5$.

Tabelle 2

ϑ_1	ϑ_2	$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} \cdot 10^4$
21,8	32,0	+ 2,20
21,8	31,4	2,27
23,6	28,9	2,22
23,6	28,4	2,25
23,6	27,8	2,26
34,4	50,7	2,23
34,4	47,8	2,26
Mittelwert =		+ 2,24

Tabelle 3

ϑ_1	ϑ_2	$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} \cdot 10^4$
20,4	27,3	+ 2,20
20,0	42,4	2,23
20,4	27,0	2,21
20,5	45,5	2,24
20,5	44,7	2,23
20,0	42,4	2,23
Mittelwert =		+ 2,235

Tabelle 4

ϑ_1	ϑ_2	$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} \cdot 10^4$
24,7	53,1	+ 2,07
24,7	50,3	2,04
24,7	49,4	2,01
25,9	49,5	2,03
25,9	47,7	2,04
25,9	45,1	2,02

Mittelwert = + 2,035

Tabelle 5

ϑ_1	ϑ_2	$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} \cdot 10^4$
21,5	43,0	+ 2,14
21,5	41,1	2,13
21,5	37,5	2,08
26,1	52,4	2,15
26,1	49,3	2,08
26,1	46,0	2,13

Mittelwert = + 2,12

Bei Anwendung des reineren Flußspats ergibt sich daher aus Tab. 2 und 3 ein Temperaturkoeffizient $2{,}24 \cdot 10^{-4}$; für den weniger klaren ist er, wie Tab. 4 zeigt, etwas geringer. Daß diese Differenz reell und offenbar auf Materialverschiedenheiten zurückzuführen ist, zeigt außer der guten Übereinstimmung der Einzelwerte noch der Umstand, daß nach Tab. 5 bei Kombination zweier auch äußerlich verschiedener Platten ziemlich genau der Mittelwert der beiden Sorten gefunden wird.

Um hieraus den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten zu erhalten, ist noch der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ in Abzug zu bringen, so daß für die reinere der beiden Sorten sich ergibt

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \vartheta}_{\text{Flußspat}} = + 2{,}05 \cdot 10^{-4}$$

In entsprechender Weise wurde gefunden für Gips:

Tabelle 6

ϑ_1	ϑ_2	$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} \cdot 10^4$	
14,68	28,84	+ 4,06	
14,68	27,98	3,80	
19,00	29,64	3,91	$n = 7{,}1 \cdot 10^5$
19,00	28,63	4,08	
17,60	29,58	4,01	
21,10	32,05	4,14	

Mittelwert = + 4,00

$$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} = + 4{,}00 \cdot 10^{-4} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \vartheta}_{\text{Gips}} = + 3{,}75 \cdot 10^{-4}$$

Trotz des größeren Wertes des Temperaturkoeffizienten war die Genauigkeit nur etwa halb so groß wie bei den Messungen an Flußspat, was auf den schon erwähnten Umstand, daß die Belegungen angepreßt werden mußten, zurückzuführen ist.

Bei Glas hingegen war die Meßgenauigkeit wieder ebensogut wie bei Flußspat. Es wurde gefunden für das Glas unbekannter Herkunft:

Tabelle 7

ϑ_1	ϑ_2	$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} \cdot 10^4$	
15,20	26,50	+ 3,05	
15,52	26,65	3,10	
17,18	28,23	3,06	$n = 4 \cdot 10^5$
17,10	26,80	3,00	
20,90	30,66	3,05	
15,20	27,64	3,08	

Mittelwert = + 3,05

$$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} = + 3{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ bzw. } \frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \vartheta_{\text{Glas 1}}} = + 1{,}37 \cdot 10^{-4}.$$

Für das Schottsche Minosglas wurde erhalten:

Tabelle 8

ϑ_1	ϑ_2	$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} \cdot 10^4$	n
11,60	22,00	+ 1,43	$4 \cdot 10^5$
11,30	24,35	1,45	$4 \cdot 10^5$
11,76	27,20	1,45	$4 \cdot 10^5$
11,40	23,20	1,45	$4 \cdot 10^5$
17,36	32,70	1,45	$1 \cdot 10^6$
12,20	24,23	1,46	$1 \cdot 10^6$

Mittelwert = + 1,447

$$\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta} = + 1{,}45 \cdot 10^{-4} \text{ bzw. } \frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \vartheta_{\text{Glas 2}}} = + 1{,}37 \cdot 10^{-4}.$$

Bei Quarz war der zu beobachtende Temperatureinfluß auf die Kapazität sehr viel kleiner, die Meßgenauigkeit entsprechend geringer. Aus zwanzig Meßreihen ergab sich, daß $\frac{1}{C}\frac{\Delta C}{\Delta \vartheta}$ zwischen + 1,7 und + 2,5 · 10^{-5} liegen mußte. Da je-

doch die anzubringende Korrektion[1]) wegen Wärmeausdehnung schon $-2 \cdot 10^{-5}$ beträgt, so kann über den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante mit Sicherheit nur so viel ausgesagt werden, daß er jedenfalls außerordentlich klein sein muß.

Dieses Ergebnis steht in starkem Widerspruch zu dem von Hasenoehrl gefundenen, nach welchem Quarz einen recht beträchtlichen negativen dielektrischen Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{1}{\varepsilon}\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\vartheta} = -1 \cdot 10^{-3}\right)$ besäße. Da gerade Quarz ein so gut definiertes Material ist, so kann diese Unstimmigkeit durch verschiedenartige Beschaffenheit des verwendeten Quarzes nicht erklärt werden. Wahrscheinlich dürfte der Grund für die Abweichung darin liegen, daß Hasenoehrl gerade bei der Quarzuntersuchung besonders kleine Kondensatoren benutzte (von etwa 7 cm Kapazität, während die von mir verwendeten 100 cm besaßen). Bei seiner Messung befand sich der betreffende Kondensator innerhalb eines Metallkastens, der als Wasserbad ausgebildet war. Über die Dimensionierung der ganzen Anordnung fehlen nähere Angaben; vielleicht ist die Annahme zulässig, daß die Ausdehnung der metallischen Hülle mit wachsender Temperatur kapazitive Beeinflussung hervorbrachte, die einen negativen Temperaturkoeffizienten der genannten Größe vortäuschte. Völlig ausgeschlossen ist jedenfalls, daß ein so hoher Koeffizient in meiner Anordnung bei den zahlreichen Versuchen der Beobachtung und Messung hätte entgehen können.

Eine Arbeit von Gagnebin[2]), der ein Wachsen der Dielektrizitätskonstante auf das 2,8 fache zwischen 220° und 300° beobachtet und oberhalb 300° eine nahezu konstante Dielektrizitätskonstante gefunden hat, ist leider erst nach Fertigstellung dieser Arbeit zu meiner Kenntnis gelangt. So war es nicht mehr möglich, das Verhalten von Quarz bei höheren Temperaturen mit der hier benutzten Anordnung zu prüfen. Sicher ist jedenfalls auch in diesem Falle, daß, wenn ein so

---

1) Ausdehnungskoeffizient nach Landolt u. Börnsteins Tabellen senkrecht zur Achse $= 1{,}37 \cdot 10^{-5}$, parallel dazu $= 7{,}4 \cdot 10^{-6}$. Da die Platte senkrecht zur Achse geschnitten war, ergibt sich obige Korrektion.

2) S. Gagnebin, a. a. O.

großer Temperaturkoeffizient auch bei niederen Temperaturen bestünde, er der Beobachtung nicht hätte entgehen können.

Zu den von mir bestimmten dielektrischen Temperaturkoeffizienten von Glas ist noch zu bemerken, daß sie tiefer liegen als die von anderen Beobachtern; wahrscheinlich erklärt sich dies durch die Verwendung hochfrequenter Wechselströme bei meinen Messungen, während sonst erhebliche Ladungszeiten gebraucht waren. Dafür spricht auch, daß Curie und Compan eine beträchtliche Abnahme mit der Verkleinerung der Ladezeit konstatiert haben. Ferner ist bemerkenswert, daß das Schottsche Minosglas, welches sich durch geringe dielektrische Verluste auszeichnet, nur einen halb so großen Temperaturkoeffizienten besitzt als das andere von mir untersuchte Glas.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Kiel auf Veranlassung von Hrn. Professor Zahn ausgeführt; ihm, sowie dem damaligen Direktor Hrn. Geheimrat Dieterici, bin ich für mannigfache Unterstützung zu herzlichem Dank verpflichtet. Gleichfalls schulde ich Dank der Schleswig-Holsteinischen Universitätsgesellschaft für die Mittel, die sie zur Beschaffung von Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestellt hat, sowie Hrn. Oberingenieur Simon für die leihweise Überlassung von Präzisionskondensatoren und sonstigen Hilfsapparaten.

(Eingegangen 29. Juli 1926

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1926 № 22

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen;*

von Ernst Brüche

Inhalt: Einleitung. — I. Methode der Messung: 1. Prinzip der Methode; 2. Verwendungsmöglichkeiten der Methode; 3. Praktische Ausführung der Methode; 4. Gesamte Versuchsanordnung; 5. Fehlerquellen und deren Beseitigung. — II. Meßergebnisse: 6. Meßbeispiel und Auswertung; 7. Querschnittskurve von Argon zur Prüfung der Anordnung; 8. Querschnittskurve von Wasserstoff; 9. Querschnittskurve von Stickstoff. — III. Vergleich meiner Messungen mit den in der Literatur angegebenen Werten: 10. Literaturübersicht über die quantitativen Messungen an Wasserstoff und Stickstoff; 11. Vergleich mit den eigenen Messungen. — IV. Kontrollmessungen nach anderen Methoden: 12. Absorptionsquerschnitte nach Hrn. Mayer; 13. Qualitative Messungen nach Hrn. Åkesson. — Zusammenfassung.

Buchstabenbezeichnung der wichtigsten Größen.

α = Querschnittsfläche der Gasmoleküle eines cm³ bei 1 mm Quecksilbersäule und 0° C.
p = Druck.
J_0 = Elektronenmenge, die in beide Käfige gelangt (Anfangsintensität).
J = Elektronenmenge, die in den hinteren Käfig gelangt (Endintensität).
i_0 = Elektrometerausschlag beim Anschalten beider Käfige.
i = Elektrometerausschlag beim Anschalten des hinteren Käfigs. $\Big\} \nu = \frac{i}{i_0}$
π = Potential des Beschleunigungsfeldes.
ψ = Potential des Verzögerungsfeldes.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit stellt einen Teil einer größeren Untersuchungsreihe dar, deren Ziel es ist, durch Querschnittsmessungen von chemischen Verbindungen und ihren Komponenten (z. B. H_2, O_2, H_2O; oder N_2, O_2, NO, N_2O, NO_2) gegenüber langsamen Elektronen zu Aussagen über den physikalischen Charakter der chemischen Bindung zu gelangen.

Es mußte dabei gegenüber den bisherigen quantitativen Methoden größter Wert auf Einfachheit der Anordnung gelegt

werden wegen der unangenehmen Eigenschaften mancher zu untersuchender Gase bzw. Dämpfe (z. B. H_2O, HCl, Cl_2...).

Schon die ersten Messungen an den Grundkomponenten Wasserstoff und Stickstoff führten zu einem unerwarteten Ergebnisse. Der Querschnitt dieser Gase näherte sich nicht einem konstanten Grenzwerte, wie lange Zeit angenommen worden war, sondern zeigte bei kleinen Geschwindigkeiten ein deutliches Maximum. Außerdem ergab sich bei Stickstoff ein zweites, bei höherer Geschwindigkeit liegendes Maximum. Diese Erscheinung ist insofern von besonderer Bedeutung, als hierdurch den Edelgasen ihre Sonderstellung bezüglich der starken Abhängigkeit des Querschnitts von der Geschwindigkeit im Bereiche kleiner Geschwindigkeiten genommen wird. Daher wurde das Hauptinteresse zunächst diesen beiden Gasen zugewandt, deren Querschnittskurve genau untersucht wurde.

Die baldige Veröffentlichung der unerwarteten Resultate vor Abschluß der ganzen Arbeit schien um so berechtigter zu sein, als auch Hr. Brode[1]) kürzlich einen Teil dieser Erscheinung, nämlich den starken Anstieg der Kurven bei Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten und das bei höherer Geschwindigkeit liegende Stickstoffmaximum gefunden hat. Andererseits wurde die Veröffentlichung dadurch verzögert, daß wir glaubten die Resultate, die schon festlagen, bevor wir Kenntnis von der Brodeschen Arbeit erlangten, nicht ohne besondere Kontrollen veröffentlichen zu sollen, da sie im Gegensatz zu den Messungen des Hrn. H. F. Mayer[2]) stehen.[3])

---

1) Literaturzusammenstellung vgl. Abschnitt 10.

2) H. F. Mayer, Über das Verhalten von Molekülen gegenüber freien langsamen Elektronen. Dissertation Heidelberg, 1920 und Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921.

3) Da das interessante erste Querschnittsmaximum bei Wasserstoff und Stickstoff gerade an der äußersten Genauigkeitsgrenze der verwandten Methode liegt, und da die Absoluthöhe meiner Kurven mit den neuesten Messungen Hrn. Brodes nicht übereinstimmt, sind Messungen nach der genauen magnetischen Methode des Hrn. Ramsauer in Gang gesetzt worden. Sie sollen neben anderen Zwecken die quantitative Festlegung des ersten Teils der Kurven bis zu der Geschwindigkeit 1 Volt hinunter bringen, was mit Hrn. Ramsauers Methode wegen der auch bei kleineren Geschwindigkeiten einwandfreien Festlegung der Strahlgeschwindigkeit im Gegensatz zu meiner Methode noch möglich ist.

I. Methode der Messung

1. Prinzip der Methode

Die zu benutzende Versuchsanordnung hatte zwei Bedingungen zu erfüllen:

a) *Absolute* Bestimmungsmöglichkeit des Querschnitts.

b) Größte Einfachheit im Bau unter besonderer Rücksicht auf den Hauptverwendungszweck zur Messung aggressiver Gase.

Nach orientierenden Messungen mit verschiedenen *sehr* einfachen Anordnungen wurde schließlich eine Apparatur gewählt, die sich eng an die von Hrn. H. F. Mayer[1]) benutzte anschließt. Doch mußte wegen der zweiten der obigen Bedingungen, die von Hrn. Mayer angewandte Verschiebung des Käfigs zur Messung der Elektronenmenge in zwei verschiedenen Tiefen des Gasraumes abgelehnt werden, da sonst die Verwendung eines Fettschliffs unvermeidlich gewesen wäre. Da aber trotzdem auf absolute Bestimmung der Querschnitte größter Wert gelegt wurde, wurden zwei Käfige, wie es Fig. 1 zeigt, hintereinander angeordnet, von denen der vordere als Durchgangskäfig ausgebildet und gegen den zweiten, der eine große Öffnung hatte, durch ein Netz abgeschlossen war. Von den beiden Käfigen führten gesonderte Ableitungen nach außen, so daß die Käfige nach Belieben entweder einzeln oder zusammen an das Elektrometer oder an Spannung gelegt werden konnten.[2])

Als Elektronenquelle kam nur die lichtelektrische Auslösung in Frage, denn die Verwendung eines Glühdrahtes war wegen der geplanten Untersuchung von Sauerstoff und den aggressiven Gasen unmöglich.

---

1) Vgl. S. 538, Anm. 2.

2) Diese Anordnung mit ihren zwei hintereinander geschalteten Käfigen hat äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen, welche 1899 Hr. Kaufmann zur Messung von Absorption und Diffusion schneller Kathodenstrahlen verwandte (Ann. d. Phys. 69. S. 95. 1899). Eine prinzipielle Abweichung meiner Anordnung von der Kaufmannschen ist darin zu sehen, daß bei mir der hintere Käfig eine große Öffnung hat, während bei Hrn. Kaufmann die Öffnung des hinteren gleich groß mit der des vorderen Käfigs war, so daß diffundierte Elektronen nicht mit in den hinteren Käfig gelangen konnten (vgl. Abschnitt 3 und P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten, Verlag Winter, Heidelberg, Neuherausgabe 1925 i. b. S. 84, Anmerkung 69).

Wie Fig. 1 erkennen läßt, werden aus der Zinkplatte P durch seitlich auftreffendes ultraviolettes Licht Elektronen ausgelöst, die durch die Aufladung der Zinkplatte auf das Potential π Volt beschleunigt werden. Sie durchlaufen dann in schmalem Bündel den feldfreiem Raum R, in welchem schräg laufende Strahlen abgefangen werden. Der nun in seiner Richtung scharf definierte Elektronenstrahl gelangt in die Käfige V und H. Da die Käfige einzeln und zusammen an das Elektrometer gelegt werden können, läßt sich messen, welcher Bruchteil der in den Käfig V eintretenden Anfangsintensität J_0 als Endintensität J noch in den Käfig H gelangt. Aus diesen beiden Daten kann man, wenn noch der Druck p und die Länge l des Käfigs V bekannt ist, den Querschnitt α nach dem Lenardschen Ab-

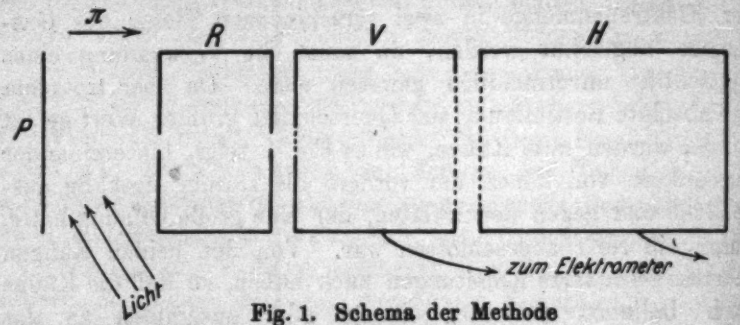


Fig. 1. Schema der Methode

sorptionsgesetz errechnen. Dieses Gesetz lautet in seiner einfachsten Form:

$$J = J_0 \cdot e^{-\alpha l p} \tag{1}$$

Sind noch Netze und Dampfreste konstanten Druckes in der Apparatur vorhanden, so muß man schreiben:

$$J = J_0 f e^{-\alpha l p - b} \tag{2}$$

In dieser Formel tragen die Konstanten f und b der Absorption der Netze und des Dampfrückstandes Rechnung.

Logarithmiert man diese Gleichung, so sieht man, daß man bei Auftragung von $\ln (J/J_0)$ über p eine Gerade erhält:

$$\ln\left(\frac{J}{J_0}\right) = (\ln f - b) - \alpha l p \tag{3}$$

Auf die *Neigung* dieser Geraden haben Netze und Dampfreste konstanten Drucks keinen Einfluß. Ebenso bleibt, wenn man an Stelle des Quotienten (J/J_0) der absoluten Elektronenmengen

den Quotienten (i/i_0) der Elektrometerausschläge aufträgt, die Neigung der Geraden unbeeinflußt. Die durch das verschiedenartige Anschalten der Käfige ans Elektrometer bedingten Kapazitätsunterschiede äußern sich nur in einer Parallelverschiebung der Geraden.

Aus der Neigung errechnet sich der gesuchte Querschnitt α, wenn man unter $\nu = \left(\frac{i}{i_0}\right)$ das Verhältnis der Elektrometerausschläge versteht, die man beim Anschalten des hinteren bzw. beider Käfige erhält, nach der Formel:

$$\alpha = -\frac{1}{l}\left(\frac{d \ln \nu}{dp}\right) \tag{4}$$

Setzt man die Konstante l unserer Versuchsanordnung ein, mißt den Druck in ZT[1]) und benutzt statt natürlicher Logarithmen die üblichen Briggschen, so erhält man schließlich:

$$\alpha = -\frac{2{,}30}{3{,}86}\,10\,000\left(\frac{d \log \nu}{dp}\right) = -\,5960\left(\frac{d \log \nu}{dp}\right) \tag{5}$$

2. Verwendungsmöglichkeiten der Methode

Theoretisch besteht die Möglichkeit, mit dieser Anordnung durch Wahl eines geeigneten Gegenfeldes sowohl den Absorptions- als auch den Wirkungsquerschnitt zu messen. Und zwar hätte man bei der Messung des Absorptionsquerschnittes ein Gegenfeld von so geringer Höhe ($\sim$ 0,1 Volt) zu verwenden, daß nur Teilchen — Träger oder Elektronen — von gaskinetischer Geschwindigkeit zurückgehalten werden.[2]) Bei der Messung des Wirkungsquerschnittes hätte man hingegen ein Gegenfeld von der Höhe der Strahlgeschwindigkeit anzuwenden, so daß außer den absorbierten sowohl die in ihrer Geschwindigkeit reduzierten als auch die abgelenkten Elektronen infolge ihrer verkleinerten Geschwindigkeitskomponenten in Richtung des Gegenfeldes mit ausgeschieden werden würden.

Praktisch ist aber die Messung sowohl nach der einen als auch nach der anderen dieser beiden extremen Definitionen unmöglich. Der Messung des Wirkungsquerschnittes steht die

---

1) Als Druckeinheit werde für diese Arbeit das zehntausendstel Millimeter Quecksilbersäule ($^1/_{10\,000}$ mm) benutzt in der Abkürzung ZT.

2) Vgl. z. B. H. F. Mayer, Dissertation (a. a. O.) S. 34.

natürliche Geschwindigkeitsverteilung des Strahls entgegen, die es nicht gestattet, das Gegenfeld für alle Teilchen gleich der Strahlgeschwindigkeit zu wählen. Aber auch die Messung des Absorptionsquerschnittes im strengsten Sinne ist wegen folgender Erscheinung schwierig.

Wie schon Hr. Lenard[1]), Hr. Åkesson[2]) und Hr. Mayer[3]) gefunden haben, enthält ein durch Gas gegangener Elektronenstrahl von anfänglich gleicher Geschwindigkeit eine erhebliche Menge negativer Teilchen kleiner Geschwindigkeit. Dabei ist die Geschwindigkeit dieser Teilchen jedoch größer als gaskinetisch, so daß es sich nicht um Träger absorbierter Elektronen oder absorbierte Elektronen selbst im strengsten Sinne von Hrn. Lenards ursprünglicher Definition[4]) handeln kann. Ein Beispiel dafür zeigt die mit unserer Anordnung am hinteren Käfig aufgenommene Gegenspannungskurve eines 10 Volt-Strahls in Argon von 80 ZT Druck, die zusammen mit der auf gleiche Anfangsintensität 100 reduzierten Vakuumkurve in Fig. 2 dargestellt ist. Das Verhältnis der wirklichen Höhen ist $\sim 1:10$.

Hr. Mayer hat trotzdem zunächst versucht, Absorptionsquerschnitte unter Anwendung eines sehr kleinen Gegenfeldes zu messen. Doch zeigte sich, daß dann das e-funktionale Absorptionsgesetz nicht mehr erfüllt ist, indem sich eine Abhängigkeit des Absorptionsquerschnittes vom Druck ergab.

---

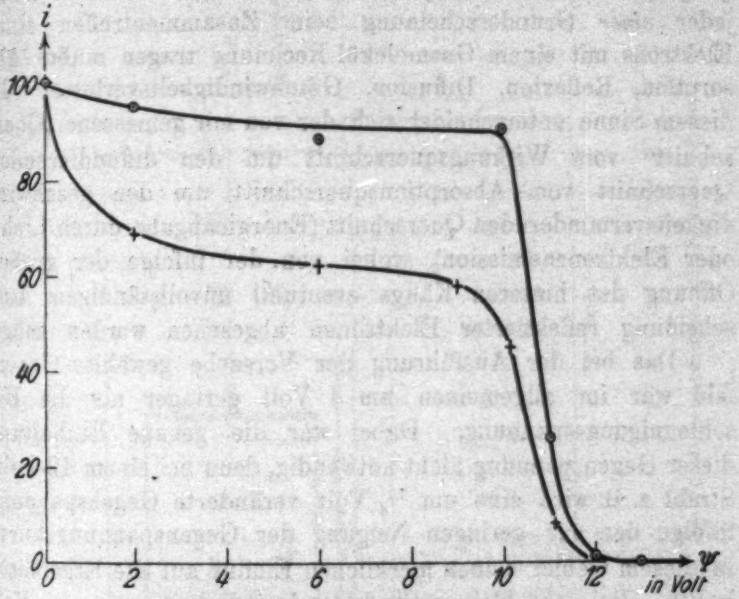
1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 714. 1903, ebenda S. 726.

2) N. Åkesson, Lunds Univ. Arsskrift N. F. Avd. 2. Bd. 12. Nr. 11. 1916. Hr. Åkesson findet (vgl. S. 14) mit einer der unserigen ähnlichen Anordnung einen „ziemlich steilen ersten Abfall sämtlicher für die gewöhnlich benutzten Geschwindigkeiten aufgenommenen Kurven" zwischen 0 und 2 bzw. 3 Volt, aber nur oberhalb der Anregungsspannung.

3) H. F. Mayer, Dissertation (a. a. O.) S. 34 u. Fig. 8, S. 24. Hr. Mayer (vgl. S. 25) hält diese Teilchen für langsame sekundäre Kathodenstrahlen, negative Träger und absorbierte, aber durch Nähewirkung wieder befreite Elektronen.

4) Über die ursprüngliche Definition der Absorption (echte + unechte Absorption) vgl. P. Lenard. „Quantitatives" (a. a. O.) z. B. S. 32. — Letzthin hat Hr. Lenard seine Definitionen den neuesten Erfahrungen angepaßt, indem er die Annahme der plötzlichen Reduktion der Strahlgeschwindigkeit zu gastheoretischer Geschwindigkeit bei der unechten Absorption fallen gelassen hat. Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 80. S. 17. 1926.

Bei diesen Schwierigkeiten, die der Messung absorbierender Querschnitte mit dieser Methode im Wege stehen, habe ich mich für die Annäherung an die Messung der Wirkungsquerschnitte entschieden, um so mehr, als diese Schwierigkeiten den Vergleich der Verbindungen mit ihren Komponenten noch besonders komplizieren würden.



Gegenspannungskurve eines 10-Volt-Strahls
im Vakuum (auf $^1/_{10}$ reduziert) —⊙—⊙—
in Argon von 80 ZT . . . . . —+—+—

Fig. 2

Wie hoch hierbei das Gegenfeld gewählt wird, ist, wenn man sich erst überhaupt für die Ausscheidung der langsamen Teilchen entschieden hat, nicht mehr von hoher Bedeutung, wie es die bisherigen Messungen vermuten lassen[1]), die für Argon die Gleichheit des mit erhöhtem Gegenfeld (2 Volt) gemessenen Absorptionsquerschnittes und des Wirkungsquerschnittes innerhalb der Fehlergrenzen ergaben.

1) Vgl. C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen, 1. Fortsetzung, Ann. d. Phys. 66. S. 546. 1921, i. b. S. 557.

Zur kürzeren Ausdrucksweise will ich, soweit es sich um meine Messungen handelt, einfach vom „Querschnitt" sprechen, wobei die logisch und praktisch weitgehende Annäherung an den *Wirkungs*querschnitt im Auge behalten werden möge. Für spätere, feinste Messungen müßte man sehr scharfe Unterscheidungen machen. So hätte man nach Hrn. Lenards Vorgange[1]) eine Reihe von Querschnitten zu unterscheiden, deren jeder *einer* Grunderscheinung beim Zusammentreffen eines Elektrons mit einem Gasmolekül Rechnung tragen müßte (Absorption, Reflexion, Diffusion, Geschwindigkeitsverluste). In diesem Sinne unterscheidet sich der von mir gemessene „Querschnitt" vom Wirkungsquerschnitt um den diffundierenden Querschnitt vom Absorptionsquerschnitt um den geschwindigkeitsvermindernden Querschnitt (Energieabgabe durch Licht- oder Elektronenemission), wobei von der infolge der großen Öffnung des hinteren Käfigs eventuell unvollständigen Ausscheidung reflektierter Elektronen abgesehen werden möge.

Das bei der Ausführung der Versuche gewählte Gegenfeld war im allgemeinen um 1 Volt geringer als die Beschleunigungsspannung. Dabei war die genaue Einhaltung dieser Gegenspannung nicht notwendig, denn bei einem 12-Volt-Strahl z. B. wird eine um $^1/_4$ Volt veränderte Gegenspannung infolge der nur geringen Neigung der Gegenspannungskurve in diesem Gebiet keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse haben. Bei sehr kleiner Strahlgeschwindigkeit unter 1,5 Volt mußte der Abstand zwischen Strahlgeschwindigkeit und Gegenspannung natürlich entsprechend verkleinert werden.

Bemerkt sei noch, daß auch bei Messung der Anfangsintensität J_0 das hohe Gegenfeld angewandt werden mußte, da in dem Blendensystem R auch schon ein Teil der Elektronen Geschwindigkeitsverluste erleidet. Diese Elektronen dürfen aber als Anfangsintensität nicht mitgemessen werden, da sie auch bei freiem Durchgang durch den ersten Käfig bei der Ermittlung der Endintensität durch das Gegenfeld vor dem zweiten Käfig ausgeschieden werden.

1) Hr. Lenard hat diese Fragen ausführlich in dem im Erscheinen begriffenen Wienschen Handbuche behandelt, wie er es uns freundlichst brieflich mitgeteilt hat. Es kann daher von der ausführlichen Behandlung in dieser Arbeit Abstand genommen werden.

3. Praktische Ausführung der Methode

Die wirklich verwandte Anordnung weicht von dem Schema des vorigen Abschnitts geringfügig ab. Sie ist in Fig. 3 so weit in den Verhältnissen richtig dargestellt worden, als die

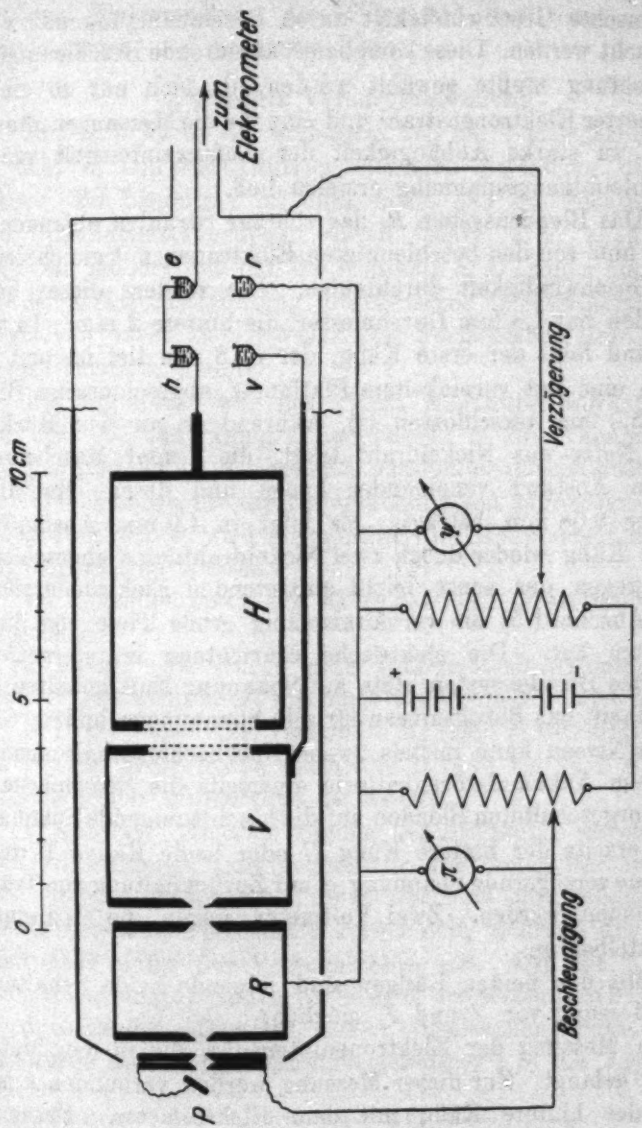


Fig. 3. Maßstäbliche Zeichnung des Versuchsapparates mit Schaltschema

Striche stark gedruckt sind. Alle anderen Teile liegen außerhalb des Vakuums und sind nur schematisch angedeutet worden.

Die aus der Zinkplatte P von 6 × 6 mm Größe ausgelösten Elektronen gelangen erst durch eine Doppelblende von 2 mm Durchmesser in das Beschleunigungsfeld, in dem sie auf die gewünschte Geschwindigkeit durch Beschleunigung mit π Volt gebracht werden. Diese kompliziert anmutende Beschleunigungsvorrichtung mußte gewählt werden, da sich nur so ein gut definierter Elektronenstrahl und eine für die Messungen günstige, nicht zu starke Abhängigkeit der Anfangsintensität von der Beschleunigungsspannung erzielen ließ.

Das Blendensystem R, das schräge Strahlen abfangen soll, wird nun von den beschleunigten Elektronen mit gleichbleibender Geschwindigkeit durchlaufen. Die vordere dieser beiden Blenden hat 1,8 mm Durchmesser, die hintere 2 mm. In 5 mm Abstand folgt der erste Käfig, der 35,8 mm tief ist und vorn durch eine mit vernickeltem Platinnetz abgeschlossene Blende von 5,0 mm verschlossen ist, während er an der Rückseite zwei Netze aus Nickeldraht trägt, die 1 mm² Maschenweite, 2 mm Abstand voneinander haben und deren Drahtdurchmesser 0,08 mm beträgt. Es folgt in 4,0 mm Abstand der letzte Käfig wieder durch zwei Nickeldrahtnetze abgeschlossen, der wegen der sonst leicht auftretenden Elektronenreflexion (vgl. Abschnitt 5) die verhältnismäßig große Tiefe von 55 mm erhalten hat. Die elektrische Einrichtung ist so getroffen, daß das Blendensystem stets auf Spannung Null gehalten wird und damit das Bezugsniveau für alle Spannungen bildet. Gegen dieses Niveau kann mittels zweier Nebenschlußschaltungen zur gleichen Akkumulatorenbatterie einerseits die Sendeplatte mit den vorgeschalteten Blenden auf die beschleunigende Spannung π andererseits der hintere Käfig H oder beide Käfige V und H auf eine verzögernde Spannung ψ zur Zurückhaltung von Trägern aufgeladen werden. Zwei Voltmeter zeigen die Spannungen unmittelbar an.

Mit den beiden Käfigen sind folgende beide Schaltungen zur Messung von J und J_0 möglich:

a) Messung der Elektronenintensität, die in den hinteren Käfig gelangt. Zur dieser Messung werden verbunden h mit e, d. h. der hintere Käfig mit dem Elektrometer. Ferner ist

verbunden v mit r, d. h. der vordere Käfig wird auf das gleiche Potential gebracht wie das Blendensystem R. Das Gegenfeld liegt zwischen vorderem und hinterem Käfig.

b) Messung der Eelektronenintensität, die in beide Käfige gelangt. Es sind verbungen v und h mit e, d. h. beide Käfige mit dem Elektrometer. Das Gegenfeld liegt jetzt zwischen Blendensystem und vorderem Käfig.

4. Gesamte Versuchsanordnung

In Fig. 3 wurde der wichtigste Teil der Versuchsanordnung in einer in den Verhältnissen richtigen Zeichnung wiedergegeben. Zu bemerken ist dazu noch, daß die Elektrometer- und Spannungszuführungen durch Quarz, z. T. auch durch Bernstein isoliert und daß die Kontakte h, v, e und r als kleine, von der Elektrometerleitung umschlossene Quecksilbernäpfchen ausgebildet waren, zu denen man nach Fortschieben eines Schutzbleches gelangen konnte.

Die Apparatur war mit Picein eingekittet worden, doch möglichst so, daß wenig Piceindämpfe in die Versuchsröhre gelangen konnten. Auf die genaue vakuumtechnische Ausführung der Versuchsröhre, die die Untersuchung von aggressiven Gasen ermöglichen sollte, wird gelegentlich der Hauptarbeit ausführlich eingegangen werden.

Im folgenden seien die Einzelteile der Gesamtanordnung besprochen:

a) *Pumpe.* Es wurde eine Quarzstufenstrahlpumpe von Hanff & Buest kombiniert mit einer Wasserstrahlpumpe, benutzt.

b) *Druckmesser.* Das verwandte Mc Leod in verkürzter Form von 170 cm^3 Meßvolumen gestattete Drucke bis zu 5 ZT noch mit genügender Genauigkeit zu messen.

c) *Kühlung.* An zwei Stellen der Apparatur waren Kühlansätze für flüssige Luft angebracht, von denen der erste die Versuchsröhre gegen die Pumpe abschloß und eindringende Quecksilber- und Fettdämpfe zurückhielt, während der zweite unmittelbar unter der Versuchsröhre saß. Mit der Kühlung wurde schon einige Stunden vor Beginn der Messungen begonnen.

d) *Gaseinlaß.* Das Gas, das in Glasflaschen eingeschlossen war, wurde mittels eines Prytzverschlusses[1]) in die Apparatur

1) K. Prytz, Ann. d. Phys. 18. S. 617. 1905.

eingeführt. Dieser Verschluß war aus einem im Knallgasgebläse zusammengesinterter Magnesiastäbchen hergestellt worden, wie es in der Chemie zur Ausführung von Analysen benutzt wird. Der etwa 3 cm lange Stab wurde mit Schellack in ein senkrecht stehendes Glasröhrchen eingekittet, das zur Apparatur führte. — Es stand so in einer Quecksilberwanne, daß die Stäbchenspitze noch einige Zentimeter unter der Quecksilberoberfläche blieb. Durch Senken des unten offenen Gasgefäßes[1], das ebenfalls in einer Quecksilberwanne stand, konnte das Magnesiastäbchen in das Gas gebracht werden, so daß dann Gas in die Apparatur diffundierte. Das Stäbchen war *ungleichmäßig* zusammengesintert worden, derart, daß es an seiner Spitze glasig und damit undurchlässig geworden war, während es nach unten zu mehr und mehr durchlässiger wurde. Dadurch wurde es erreicht, daß die Geschwindigkeit des Gaseinströmens durch mehr oder minder tiefes Senken des Gasgefäßes in sehr weitgehenden Grenzen gewählt worden konnte. Bei vollständigem Eintauchen in Sauerstoff diffundierte in 10 Sekunden etwa soviel Gas hinein, daß sich in der Apparatur, die etwa ein Volumen von 2 Litern hatte, ein Druck von 50 ZT einstellte.

e) *Strahlungsquelle.* Als Strahlungsquelle zur Auslösung der lichtelektrischen Elektronen diente eine Quarzquecksilberlampe von W. C. Heraeus für 110 Volt und normal 3,5 Amp., die im allgemeinen zur Erhöhung der Elektronenausbeute mit hoher Spannung von 80 Volt und hoher Stromstärke von 6 bis 7 Amp. durch eine Akkumulatorenbatterie gespeist wurde. Zur Ermöglichung dieser starken Belastung der Lampe war es notwendig, sie durch einen konstanten Luftstrom, der von einem kleinen, gleichmäßig laufenden Ventilator geliefert wurde, zu kühlen, wobei sich keinerlei Schwierigkeiten ergaben. Mit den Messungen wurde stets erst begonnen, nachdem die Lampe sich eingebrannt hatte, was an der zeitlichen Konstanz von Strom und Spannung erkannt wurde. Die Lampe war in einem Metallkasten mit Schornstein zum Abzug der zugeblasenen Luft untergebracht. Durch ein gewöhnlich mit einer Metallklappe verschlossenes Loch von etwa 5 cm Durchmesser konnte

1) E. Brüche, Z. f. techn. Physik. 5. S. 141. 1924.

die Strahlung gegen die Versuchsröhre austreten. Sie wurde durch eine Quarzlinse von 6 cm Durchmesser und 15 cm Brennweite gesammelt und gelangte dann durch ein Quarzfenster auf die lichtelektrische Platte. Der Abstand zwischen Lampe und lichtelektrischer Platte betrug 50 cm.

f) *Lichtelektrische Platte.* Als Elektronenquelle wurde eine Zinkplatte von 6 × 6 mm benutzt. Vor jedem Evakuieren der Apparatur von Atmosphärendruck aus wurde die Platte frisch geschmirgelt.

g) *Elektrometer.* Verwandt wurde ein Quadrantelektrometer nach Dolezalek mit einer Empfindlichkeit von 1500 mm pro Volt bei 1 m Skalenentfernung.

5. Fehlerquellen und deren Beseitigung

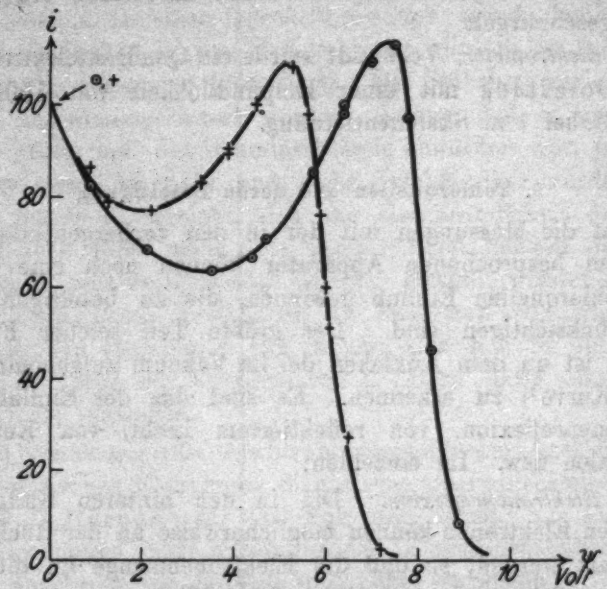
Auf die Messungen mit der in den vorhergehenden Abschnitten besprochenen Apparatur können noch eine Reihe von Fehlerquellen Einfluß gewinnen, die zu beseitigen bzw. zu berücksichtigen sind. Der größte Teil solcher Fehlerquellen ist an dem Aussehen der im Vakuum aufgenommenen G.-Sp.-Kurve[1]) zu erkennen. Es sind das der Einfluß von Elektronenreflexion, von reflektiertem Licht, von Kontaktpotentialen usw. Im einzelnen:

a) *Elektronenreflexion.* Die in den hinteren Käfig eintretenden Elektronen können möglicherweise an der Rückwand reflektiert werden, so daß die Elektronenmenge im hinteren Käfig zu klein gemessen wird. Tatsächlich zeigte sich auch bei den ersten Versuchen, welche mit einem nur 10 mm tiefen Käfig ausgeführt wurden bei etwa 4 Volt Strahlgeschwindigkeit eine starke Reflexion. Das wurde daran erkannt, daß die G.-Sp.-Kurve, wie es Fig. 4 zeigt, ein Minimum hatte, das in weiten Grenzen unabhängig von der Strahlgeschwindigkeit vom letzten starken Abfall rund 4 Volt zurücklag. Das bedeutet aber, daß die bis auf 4 Volt durch Wirkung des Gegenfeldes verzögerten Elektronen besonders stark aus dem Käfig heraus reflektiert werden, weswegen die gemessene Intensität dann zu klein ist. Diese Erscheinung verschwand beim Vertiefen des

1) Statt „Gegenspannungskurve" werde zur Abkürzung geschrieben: G.-Sp.-Kurve.

Käfigs aus 55 mm, welche Tiefe für die endgültigen Versuche beibehalten wurde.

b) *Elektronenauslösung durch reflektiertes Licht.* Bei den ersten Versuchen stand zufällig die lichtelektrische Platte gerade unter 45° geneigt gegen die Ebene der ersten Blende. Dadurch wurde ein Teil des ultravioletten Lichtes ins Innere der Käfige reflektiert und löste dort an den Netzen und an



Gegenspannungskurven an zu flachem Käfig
eines 6-Volt-Strahls —+—+—
eines 8-Volt-Strahls —⊙—⊙—
Fig. 4

der Rückwand des hinteren Käfigs Elektronen aus. Das wurde daraus geschlossen, daß die G.-Sp.-Kurve bei Gegenfeldern, welche die Strahlgeschwindigkeit übertrafen, unter Null hinuntersank. Der hintere Käfig lud sich also positiv auf, d. h. er verlor an Elektronen. Ebenso zeigte sich dann ein starker Abfall der G.-Sp.-Kurve bei kleinen Gegenfeldern, entsprechend der Geschwindigkeitsverteilung dieser im Käfig ausgelösten Elektronen. Durch geeignete Stellung der lichtelektrischen Platte (oder auch durch Berußen, wie es aber für

die endgültigen Versuche nicht benutzt wurde) konnte dieser Fehler beseitigt werden.

c) *Sonstige Unregelmäßigkeiten des G.-Sp.-Kurven.* Eine unzulässige Unregelmäßigkeit der G.-Sp.-Kurve, die zunächst stets auftrat, zeigt Fig. 5. Die Kurve fiel in der Nähe der Ordinatenachse stark ab und erreichte dann erst die wünschenswerte horizontale Lage im Gegensatz zu einer einwandfreien G.-Sp.-Kurve, die zunächst nur einen geringen

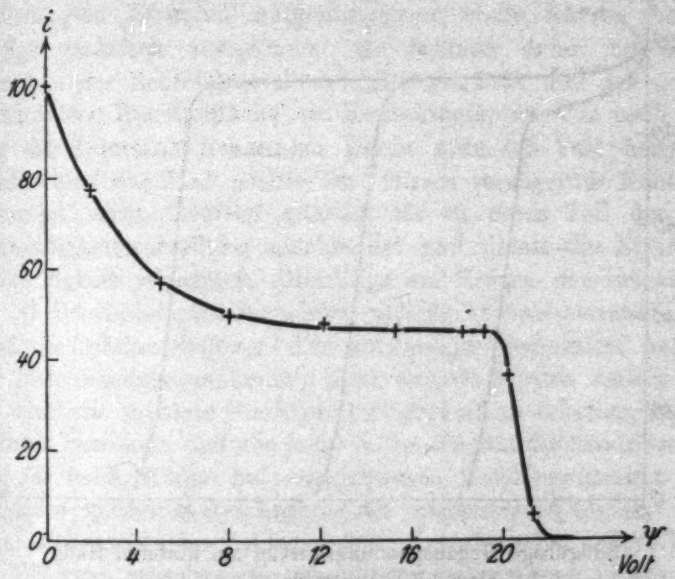
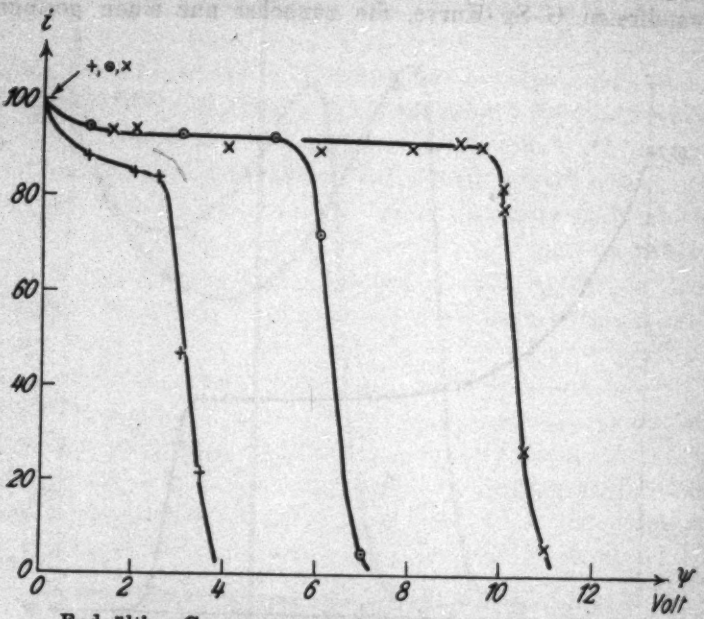


Fig. 5. Fehlerhafte Gegenspannungskurve

Abfall infolge der Wirkung von Dampfrückständen zeigen darf. Dieser unzulässige Abfall der G.-Sp.-Kurve konnte erst nach vielem Probieren durch systematische Änderung der geometrischen Verhältnisse, deren Resultat die in Abschnitt 3 beschriebene Apparatur darstellt, fast ganz beseitigt werden. Der Abfall läßt sich nicht als Inhomogenität der Strahlgeschwindigkeit deuten, da er bei einem Teil der Versuche bei Verzögerung am vorderen Käfig auftrat, während die G.-Sp.-Kurve des hinteren Käfigs ganz horizontalen Verlauf zeigte. Ich vermute, daß es sich um Felddurchgriff usw. handelt.

d) *Endgültige G.-Sp.-Kurve.* Die schließlich erhaltenen G.-Sp.-Kurven, die mit der endgültigen Apparatur kurz vor Beginn der Querschnittsmessungen aufgenommen wurden, zeigten eine genügende Definiertheit des Elektronenstrahls, seine Geschwindigkeit betreffend. In Fig. 6 sind mehrere G.-Sp.Kurven mittlerer Güte eingezeichnet, welche sich auf den hinteren Käfig beziehen. Die Kurven sind sämtlich auf die gleiche



Endgültige Gegenspannungskurven am hinteren Käfig
eines 8-Volt-Strahls —+—+—
eines 6-Volt-Strahls —⊙—⊙—
eines 10-Volt-Strahls —×—×—

Fig. 6

Anfangsintensität 100 reduziert worden. Für die zusammengeschalteten Käfige wurden ähnliche Kurven erhalten. Der erste geringe Abfall der Kurven wird zum geringen Teil durch Felddurchgriff im wesentlichen aber durch die Einwirkung der Dampfrückstände auf den Elektronenstrahl bedingt sein, die den 8 cm tiefen Raum vor dem Käfig erfüllen.

Aus diesen ausreichend einwandfreien G.-Sp.-Kurven lassen sich nun Aussagen über Kontaktpotentiale und über die wirkliche Strahlgeschwindigkeit machen.

e) *Kontaktpotentialdifferenzen.* Um das Auftreten von Kontaktpotentialen möglichst zu vermeiden, waren alle Teile der Apparatur nach Schmirgeln und Beizen mit Salpatersäure vernickelt worden. War es durch diese Maßnahme gelungen, Kontaktpotentiale zwischen Blendensystem und den Käfigen zum Verschwinden zu bringen, so mußte die Strahlanalyse durch Verzögerung sowohl am vorderen als auch am hinteren Käfig die gleiche mittlere Geschwindigkeit ergeben. Tatsächlich fielen die für eine große Reihe von verschieden beschleunigten Strahlen aufgenommenen G.-Sp.-Kurven beider Käfige praktisch zusammen. Es bestand daher nur noch zwischen der lichtelektrischen Platte aus Zink und der ersten vernickelten Blendenfläche ein Kontaktpotential, das nach den aus der Literatur bekannten Daten etwa 0,5 Volt betragen wird, wobei das Zink positiv ist. Dieses verzögernde Kontaktpotential wirkt insofern günstig, als es einen Teil der Geschwindigkeitsverteilung abschneidet und damit die Strahlgeschwindigkeit verschärft, allerdings auf Kosten der Intensität.

f) *Geschwindigkeitskorrektion infolge Kontaktpotential und Geschwindigkeitsverteilung.* Die notwendige Korrektion, welche zur Beschleunigungsspannung stets addiert werden mußte, um die wirkliche mittlere Strahlgeschwindigkeit zu erhalten, wurde dadurch bestimmt, daß aus je 20 G.-Sp.-Kurven für den hinteren und für beide Käfige bei verschiedenen Beschleunigungen die wirkliche mittlere Geschwindigkeit abgemessen wurde. Es ergab sich daraus der Zahlenwert der Korrektion zu + 0,35 Volt als Differenz zwischen der abgemessenen mittleren Geschwindigkeit und der Beschleunigungsspannung. Diese Korrektion bedeutet offensichtlich die mittlere Anfangsgeschwindigkeit, aus der sich nun rückwärts das Kontaktpotential zu einem Wert schätzen läßt, der dem im vorigen Absatz genannten nahe kommt.

Es ist nun noch der Einfluß von im Gase gebildeten positiven Trägern — negative Träger und Sekundärelektronen werden ja durch das Gegenfeld ausgeschieden — und von ungewollten magnetischen Feldern zu berücksichtigen.

g) *Positive Träger*, die durch Abgabe eines Sekundärelektrons entstanden sein könnten, waren niemals nachweisbar. Ihr Vorhandensein hätte sich nach Beseitigung etwaigen Ein-

flusses von reflektiertem Licht (vgl. Absatz b) an dem Sinken der G.-Sp.-Kurve unter Null bei Anwendung von Gegenfeldern, welche die Strahlgeschwindigkeit übertreffen, zeigen müssen.

h) *Magnetisches Feld.* Das magnetische Feld, welches in der Versuchsröhre herrschte, war nur das homogene Erdfeld, da sonst in der näheren Umgebung des Versuchsrohres keine Eisenteile verwandt worden waren. Der Einfluß des Erdfeldes auf die Elektronenbahnen ist bei höheren Geschwindigkeiten durchaus vernachlässigbar, wie es die genauere Nachrechnung ergibt. Unterhalb 4 Volt wurde es durch einen senkrecht zu den Kraftlinien gestellten Drahtkreis kompensiert, wobei der Kompensationsstrom so gewählt wurde, daß eine an Stelle des Versuchsapparates eingehängte Magnetnadel labil war.

II. Meßergebnisse

6. Meßbeispiel und Auswertung

Nachdem ich mich von dem guten Funktionieren der gesamten Apparatur überzeugt hatte, konnte mit den Messungen der Querschnitte begonnen werden.

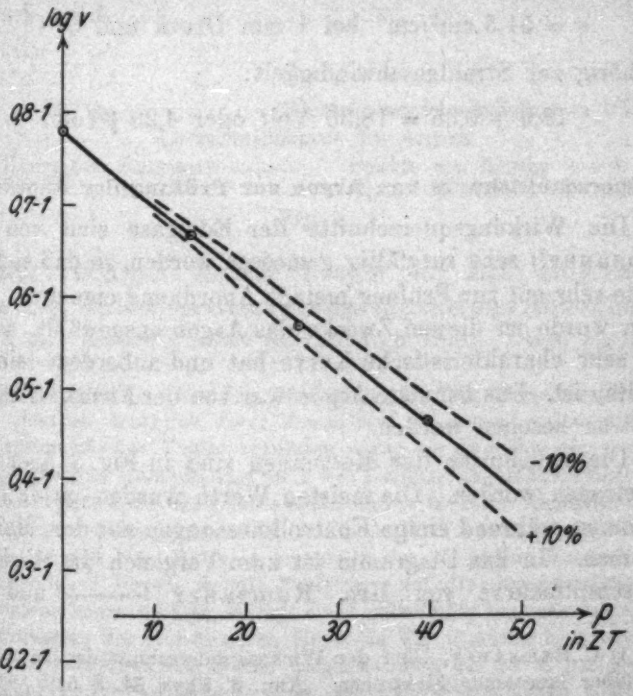
Jeder Punkt der Querschnittskurve wurde aus einer Meßreihe gewonnen. Solche Meßreihe bestand aus einer Vakuummessung, an die sich dann möglichst schnell 3 bis 5 Messungen bei verschiedenen Gasdrucken anschlossen. Die Veränderung des Druckes von Messung zu Messung geschah dabei so, daß nach jeder Messung etwas Gas zugelassen wurde. Eine ganze Versuchsreihe nahm etwa 20 Minuten in Anspruch. Eine Messung, die den Quotienten $\nu = \frac{i}{i_0}$ lieferte, setzte sich wiederum aus Einzelmessungen zusammen, und zwar wurden i und i_0 wegen der schwankenden Elektronenintensität mehrfach „im Zickzack“ gemessen. Bei den ersten Messungen geschah das so, daß zunächst i_0, dann i, dann wieder i_0, folgend i und schließlich nochmal i_0 ermittelt wurde. Bei späteren Messungen wurde das Verfahren vereinfacht, da sich dabei die gleichen Endwerte ergaben. Folgendes Beispiel erläutere die vereinfachte Meßart. Die zwei i-Werte (vgl. Tab. 1) wurden dabei trotz ihrer unmittelbaren zeitlichen Aufeinanderfolge getrennt gemessen, um starke Schwankungen der i-Werte bemerken zu können.

Tabelle 1

Stickstoff-Messung vom 31. Juli 1925
$\varkappa = 18{,}0$ Volt; $\psi = 17{,}0$ Volt; $t = 20°$ C

Nr.	Bezeichnung	Druck p in ZT	Belichtungszeit in sec	Elektrometerausschläge i_0	Elektrometerausschläge i	$\nu = \frac{i}{i_0}$	log ν
1	Vakuummessung	~ 0	10	209,0 →	125,5	0,605	1,782 – 1
				208,5 ←	124,0		
2	1. Gasmessung	14,0	10	157,0	72,0	0,463	1,666 – 1
				155,0	72,5		
3	2. Gasmessung	25,8	15	179,0	66,0	0,371	1,569 – 1
				179,5	67,0		
4	3. Gasmessung	39,5	20	180,5	52,5	0,292	1,465 – 1
				174,5	51,0		

Trägt man nun die Briggschen Logarithmen der ν-Werte über dem Drucke p auf, so erhält man die in Fig. 7 darge-



$\log \nu = f(p)$ einer Stickstoffmessung bei $\varkappa = 18$ Volt
Fig. 7

stellte Gerade, deren Neigung nun nach Formel (5) unmittelbar den Querschnitt ergibt. Es wird $\alpha = 48{,}0$ cm²/cm³ bei 1 mm. Um die Genauigkeit der Einzelmessungen zu zeigen, sind noch diejenigen Geraden eingezeichnet, welche um 10 Proz. geänderten Querschnitten entsprechen. Bei dem Hindurchlegen der Geraden durch die Versuchspunkte wurden die Werte für den Druck Null und etwa 40 ZT besonders stark bewertet, da einerseits, abgesehen von dem Vakuumpunkt, bei kleinen Drucken unter 20 ZT die Druckbestimmung mit dem Mc Leod nicht sehr genau ist, andererseits bei Übergang zu großen Drucken die Genauigkeit der Elektrometermessung infolge mangelnder Elektronenintensität sinkt.

Der so ermittelte Querschnitt wird nun noch, um den Vergleich aller Messungen zu ermöglichen, von Zimmertemperatur — in unserem Beispiel 20° C — auf 0° C reduziert. Man erhält so als endgültigen Wert:

$$\alpha = 51{,}5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3 \text{ bei 1 mm Druck und } 0^\circ \text{C}$$

zugehörig zur Strahlgeschwindigkeit:

$$18{,}0 + 0{,}35 = 18{,}35 \text{ Volt oder } 4{,}28 \sqrt{\text{Volt}}.$$

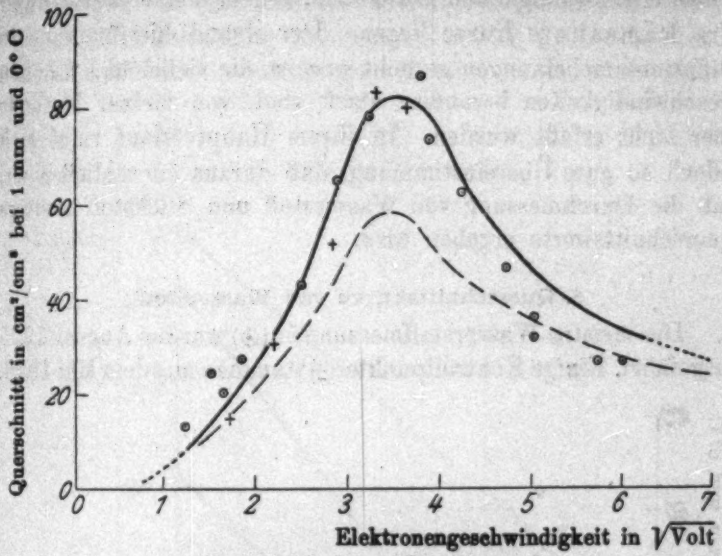
7. Querschnittskurve von Argon zur Prüfung der Anordnung

Die Wirkungsquerschnitte der Edelgase sind von Hrn. Ramsauer[1]) sehr sorgfältig gemessen worden, so daß sich ihre Werte sehr gut zur Prüfung meiner Anordnung eigneten. Unter ihnen wurde zu diesem Zwecke das Argon ausgewählt, welches eine sehr charakteristische Kurve hat und außerdem leicht zu erhalten ist. Das benutzte Argon war von der Firma Griesheim-Elektron bezogen worden.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 8 über $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen worden. Die meisten Werte wurden im Juli 1925 gewonnen, während einige Kontrollmessungen aus dem Mai 1926 stammen. In das Diagramm ist zum Vergleich die Wirkungsquerschnittskurve von Hrn. Ramsauer (——) und Hrn.

1) C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921; 66. S. 546. 1921; 72. S. 345. 1923 und Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 19. S. 345. 1923.

Brode(– – –)[1]) eingetragen worden. Außerdem finden sich noch einige Punkte des Hrn. Beuthe (+)[2]) mit eingezeichnet, die Hrn. Ramsauers Kurve auch in ihrer Absoluthöhe bestätigen.



Querschnittskurve des Argons

Kurve von Ramsauer ——— Punkte von Beuthe +++
„ „ Brode – – – Eigene Messungen ⊙⊙⊙

Fig. 8

Der Vergleich unserer Punkte mit Hrn. Ramsauers Kurve zeigt bei kleinen Geschwindigkeiten geringe Abweichungen derart, daß unsere Punkte die höheren sind. Diese zu hohen

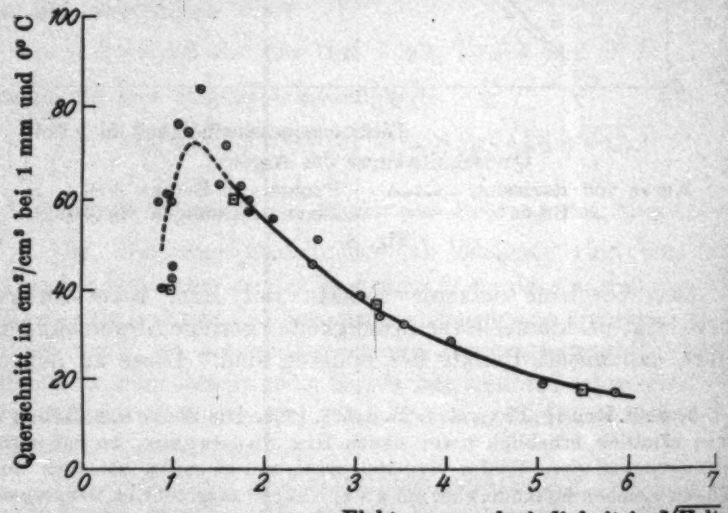
1) R. B. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925. Die Werte Hrn. Brodes liegen sämtlich erheblich unter denen Hrn. Ramsauers, so daß man einen systematischen Fehler vermuten wird, um so mehr, als auch die nach der gleichen Methode, aber mit zwei Käfigen ausgeführten Messungen des Hrn. Beuthe die Ramsauersche Kurve in ihrer Absoluthöhe gut bestätigen. Die Hauptfehlermöglichkeit bei Hrn. Brode gegenüber Hrn. Ramsauer und Hrn. Beuthe scheint in der zu großen Vereinfachung der Methode zu liegen, da die Beziehung auf die Gesamtemission die Verwendung eines zweiten Käfigs nicht vollständig ersetzen kann. Bei der Eintragung der Brodeschen Kurve in Fig. 8 wurde berücksichtigt, daß die Brodeschen Werte sich wahrscheinlich auf 20° C beziehen, da Hrn. Ramsauers Argonkurve, von ihm im Verhältnis von ~ 273/293, reduziert in sein Diagramm mit eingezeichnet wurde.

2) H. Beuthe, Dissertation Greifswald. 1926.

Werte liegen jedoch schon an der Grenze der verwandten Methode, so daß sie sowieso keine große Genauigkeit mehr beanspruchen können. Ebenso sind gewisse Abweichungen bei hohen Geschwindigkeiten vorhanden, indem meine Werte unter Hrn. Ramsauers Kurve liegen. Der Grund hierfür kann in Diffusionserscheinungen gesucht werden, die vielleicht bei hohen Geschwindigkeiten besonders stark sind, von meiner Methode aber nicht erfaßt wurden. In ihrem Hauptverlauf zeigt sich jedoch so gute Übereinstimmung, daß daraus zu schließen ist, daß die Durchmessung von Wasserstoff und Stickstoff richtige Querschnittswerte ergeben wird.

8. Querschnittskurve von Wasserstoff

Die meisten Wasserstoffmessungen (⊙) wurden August 1925 ausgeführt. Einige Kontrollpunkte (⊡) stammen aus dem Mai 1926.

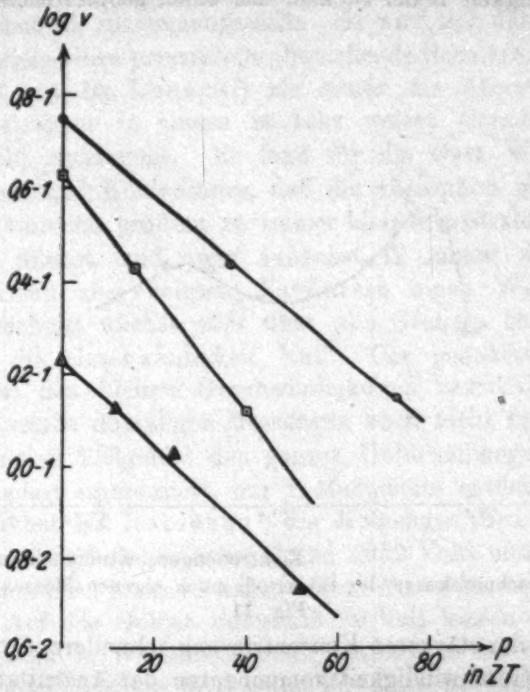


Querschnittskurve des Wasserstoffs nach eigenen Messungen
Fig. 9

Für die erste Gruppe von Messungen wurde Wasserstoff verwandt, der durch Elektrolyse von Kalilauge unter Verwendung von Nickelelektroden hergestellt worden war, wobei große Sorgfalt auf die Verhinderung von Sauerstoffdiffusion durch das Elektrolyt verwandt wurde. Für die Kontrollmessungen war

uns reinster Wasserstoff von Hrn. Holborn[1]) zur Verfügung gestellt worden.

Fig. 9 zeigt die Meßergebnisse. Die Kurve ist nur so weit ausgezogen, als ihr nach den Genauigkeitsgrenzen der Methode quantitative Bedeutung zugemessen werden darf. Der sich anschließende punktierte Kurventeil ist, was die Höhe der Ordinaten

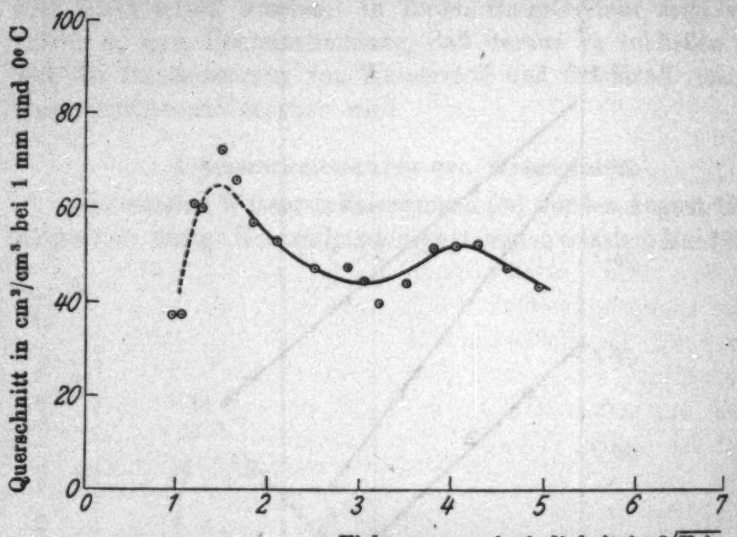


Wasserstoffkurven $\log \nu = f(p)$ für die Strahlgeschwindigkeiten:
$\sim 2{,}1 \sqrt{\text{Volt}}$ (⊙); $\sim 1{,}2 \sqrt{\text{Volt}}$ (⊡); $\sim 0{,}95 \sqrt{\text{Volt}}$ (△)
Fig. 10

betrifft, als nicht absolut sichergestellt anzusehen, doch dürfte das Maximum als solches kaum vorgetäuscht sein. Das Maximum ist besonders deutlich auch aus Fig. 10 zu erkennen, in

1) Über die Herstellung und Reinigung des Wasserstoffes siehe L. Holborn u. I. Otto, Z. f. Phys. 33. S. 1. 1925. Herrn Prof. Holborn möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung von Wasserstoff- und Stickstoffproben, welche für die geplanten Messungen nach der magnetischen Methode Verwendung finden sollen, unsern besten Dank aussprechen.

der für drei Geschwindigkeiten die direkt gemessenen ($\log \nu$)-Werte mit den zugehörigen Neigungsgeraden über dem Druck p aufgetragen sind, deren mittlere in der Nähe des Maximums liegt, während die beiden andern den absteigenden Ästen zugehören. Die Neigungen dieser Geraden zeigen den Gang der Querschnittkurven. Daß die Kurven im ganzen mit steigender Geschwindigkeit höher rücken, hat einen geometrischen Grund,



Querschnittskurve des Stickstoffs nach eigenen Messungen
Fig. 11

indem bei der stärkeren Konzentrierung schnellerer Strahlen die seitlichen Geschwindigkeitskomponenten der Austrittsverteilung gegenüber der Strahlgeschwindigkeit mehr und mehr zurücktreten.

9. Querschnittskurve von Stickstoff

Die Stickstoffkurve, die in Fig. 11 dargestellt ist, wurde im Juni und Juli 1925 gewonnen. Der zur Messung verwandte Stickstoff war aus der Luft hergestellt worden, indem diese über glühendes Kupfer zur Sauerstoffbefreiung und über festes Ätzkalium zur Kohlensäurebefreiung geleitet worden war. Das dann noch vorhandene Argon wurde bei Eintragung der Punkte berücksichtigt. Die Höhe der Ordinaten ist unterhalb 1,75 $\sqrt{\text{Volt}}$ ebenso wie bei Wasserstoff nicht als absolut sichergestellt zu betrachten.

III. Vergleich meiner Messungen mit den in der Literatur angegebenen Werten

10. Literaturübersicht über die quantitativen Messungen an Wasserstoff und Stickstoff

Bevor in die nähere Diskussion der gewonnenen Ergebnisse eingegangen werden soll, werde zunächst das, was aus der Literatur über die Querschnitte von Wasserstoff und Stickstoff bekannt ist, zusammengestellt. Es wird sich dabei zeigen, daß über diese Gase prinzipielle abweichende Resultate bestehen.

1903 hat Hr. Lenard[1]) als erster die Absorption von Kathodenstrahlen in Gasen in sehr weiten Grenzen (0 bis 30000 Volt) untersucht. Er fand für die Gase Wasserstoff, Luft, Argon und Kohlensäure, daß die Absorption beim Fortschreiten von den größten zu immer kleineren Strahlgeschwindigkeiten wächst, und zwar zunächst in immer steigendem Maße. Dann aber zeigten die Kurven einen Wendepunkt. Der Querschnitt wächst *nicht* über alle Grenzen bei Annäherung an die Geschwindigkeit Null. Der genauere Kurvenverlauf bei den kleinen Geschwindigkeiten unterhalb 20 Volt geht aus seinen damaligen Messungen noch nicht hervor, weil auf das kleine Teilgebiet der ganzen Untersuchungsreihe, das hier besonders interessiert, nur 2 Meßpunkte entfielen.

1910 hat Hr. Robinson[2]) die Messungen Hrn. Lenards zum Teil wiederholt (zwischen 0 und 1650 Volt) und den Verlauf der von Hrn. Lenard angegebenen Kurve gut bestätigt gefunden. Auf das Gebiet unterhalb 20 Volt kamen dabei nur je drei Punkte in Wasserstoff und Stickstoff, so daß auch diese Untersuchung nicht zur Festlegung des genauen Kurvenverlaufs in dem Gebiet kleiner Geschwindigkeiten führte.

Diese Meßergebnisse, wozu auch noch die Messungen des Hrn. F. Mayer[3]) an Luft zwischen 2 und 4 Volt Geschwindigkeit und die der Herren Franck und Hertz[4]) an Wasserstoff und Helium weiteres Material lieferten, hatten ergeben, daß

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 449. 1903 und besonders 12. S. 714. 1903.

2) Robinson, Ann. d. Phys. 31. S. 805. 1910.

3) F. Mayer, Ann. d. Phys. 45. S. 1. 1914.

4) J. Franck und G. Hertz, Verhandlungen der Deutsch. Phys. Gesellschaft. 15. S. 373. 1913. Vgl. dazu auch C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 66. S. 557 Anmerkung. 1921.

die Querschnittskurve sich bei Übergang zur Geschwindigkeit Null nicht asymptotisch der Ordinatenachse nähert, sondern einen oberen Grenzwert nicht überschreitet. Danach schien die Vermutung am naheliegendsten zu sein, daß der Querschnitt sich mit abnehmender Geschwindigkeit einem konstanten Grenzwert nähere.

1921 konnte dann Hr. H. F. Mayer[1]) diese vermutete Konstanz des Absorptionsquerschnittes von Wasserstoff und Stickstoff für kleine Geschwindigkeiten zwischen 0,5 und $\sim 3\sqrt{\text{Volt}}$ bestätigen.

Gleichzeitig maß Hr. Ramsauer[2]) mit seiner magnetischen Methode je einen[3]) Punkt der Querschnittskurve und zwar bei $\sim 0{,}9\sqrt{\text{Volt}}$. Diese beiden Einzelpunkte fielen praktisch auf die Kurven Hrn. Mayers und schienen diese daher zu bestätigen.

1925 veröffentlichte Hr. Brode[4]) Messungen mit der weitgehend vereinfachten Ramsauerschen Methode und fand dort, wo Hr. Mayer Konstanz gefunden hatte, einen steilen Anstieg der Wasserstoff- und der Stickstoffkurve zu kleinen Geschwindigkeiten hin, ohne jedoch mit der Geschwindigkeit so weit hinunterzugehen, daß der von Hrn. Ramsauer gemessene Punkt erreicht worden wäre.

Es sei auch auf die *qualitativen* Messungen der Herren Åkesson[5]) und Glockler[6]) hingewiesen, die nach der erst-

1) Vgl. S. 538, Anm. 2.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921.

3) Es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß Hr. Ramsauer nur *einen* Stickstoff- und nur *einen* Wasserstoffpunkt gemessen hat, da seine Methode in der damaligen Form keine Veränderung der Geschwindigkeiten gestattete. Die von ihm im Jahrbuch (a. a. O.) gegebenen Kurven für Wasserstoff und Stickstoff sind lediglich eine Zusammenfassung des damals bekannten Materials. Daß nur je *ein* Punkt gemessen wurde, muß hier besonders betont werden, da einerseits Hr. Brode die Mayersche Kurve Hrn. Ramsauer zuschreibt (a. a. O. S. 641), andererseits auch folgender Satz der Minkowski-Sponerschen Zusammenfassung (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. 3, S. 75) zu Irrtümern Anlaß geben kann: „Stickstoff ist von H. F. Mayer und C. Ramsauer mit übereinstimmendem Resultat untersucht worden."

4) R. B. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

5) N. Åkesson, Lunds. Univ. Ars. N. F. Avd. II. Bd. 12. Nr. 11.

6) G. Glockler, Proc. Nat Academy of Sciences. Am. 10. S. 155. 1924.

mals von Hrn. Åkesson benutzten Methode ausgeführt sind. Aus diesen Messungen lassen sich mit einiger Vorsicht Vermutungen über den Gang der Querschnittskurve machen. Näheres über den Verlauf solcher Messungen und eigene Messungen dieser Art siehe Abschnitt 13.

Außerhalb des hier in Betracht kommenden Gebiets, nämlich zwischen 0 und $\sim 1{,}2\sqrt{\text{Volt}}$, untersuchte kürzlich Hr. Rusch[1]) nach einer den besonders großen experimentellen Schwierigkeiten dieses Gebiets angepaßten Methode unter anderen Gasen auch den Wasserstoff. Er erhielt einen steilen Anstieg der Kurve von der Geschwindigkeit Null her mit der Andeutung eines Maximums bei $\sim 1{,}2\sqrt{\text{Volt}}$. Seine und die Brodesche Kurve überdecken sich nicht und stehen daher auch nicht im Widerspruch zueinander.

Auf einem indirekten experimentellen Wege gelangten die Herren Townsend und Baily[2]) zu der Anschauung, daß der Wasserstoff ein Querschnittsmaximum bei kleinster Geschwindigkeit habe.

11. Vergleich mit den eigenen Messungen

Im folgenden mögen unsere Meßergebnisse, wie sie durch die Kurven in Figg. 9 und 11 dargestellt werden, mit den im vorhergehenden Abschnitt zusammengestellten älteren Messungen verglichen werden.

Zum weiteren Vergleich sind noch einige Messungen des Hrn. Rücker aus dem Jahre 1923 herangezogen worden, die mit Hrn. Ramsauers magnetischer Methode im hiesigen Institut erhalten wurden. Sie wurden nicht veröffentlicht, da es sich nur um Vorversuche zu einer Arbeit handelte, die aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden mußte.[3])

In den graphischen Darstellungen sind meine Kurven stark gedruckt bzw. im Grenzgebiet stark punktiert worden,

---

1) M. Rusch, Phys. Zeitschr. 26. S. 748. 1925.

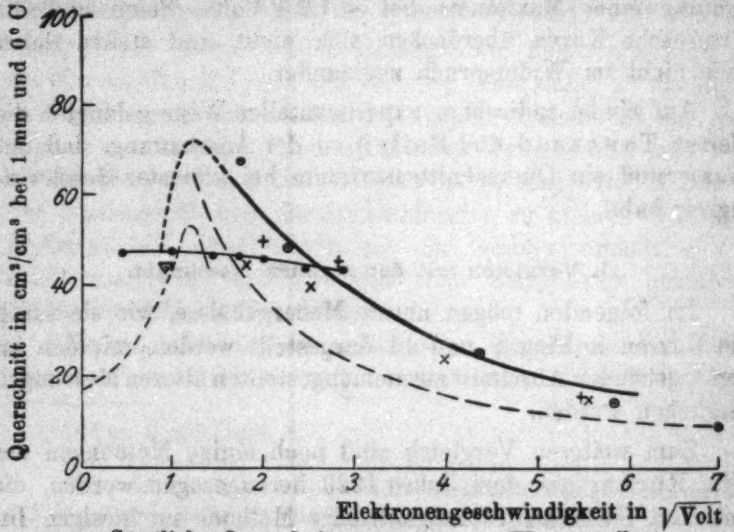
2) J. S. Townsend und V. H. Baily, Phil. Mag. 42. S. 873. 1921; 43. S. 593 und S. 1127. 1922; 44. S. 1033. 1922; 46. S. 657. 1923.

3) Ich möchte nicht versäumen, Hrn. Dr. Rücker für die freundliche Erlaubnis meinen besten Dank auszusprechen, seine Werte mit in meine Darstellung aufnehmen zu dürfen.

während die übrigen Kurven bzw. Punkte wie folgt bezeichnet sind:

Kurven von	Hrn. Mayer	—•—•—•—
„	„ Hrn. Brode[1])	— — — — —
„	„ Hrn. Rusch[1])	- - - - - - - - -
Punkte von	Hrn. Lenard[1])	+
„	„ Hrn. Robinson[1])	×
„	„ Hrn. Ramsauer	▽
„	„ Hrn. Rücker	⊙

Wasserstoff. Die Fig. 12 zeigt, daß der von großen Geschwindigkeiten ansteigende Ast meiner Wasserstoffkurve in



Sämtliche Querschnittsmessungen an Wasserstoff

Fig. 12

qualitativer Hinsicht mit den Werten Hrn. Brodes übereinstimmt, während er seinem Absolutbetrage nach höher liegt, was nach dem Vergleich der Argonkurve von Hrn. Brode und meinen Argonpunkten zu erwarten war. Multipliziert man versuchsweise Hrn. Brodes Kurve mit 1,4, was nach dem Vergleich zwischen den Argonkurven von Hrn. Ramsauer und Hrn. Brode nicht ganz unberechtigt zu sein scheint[2]), so er-

1) Umgerechnet auf 0° C.

2) Vgl. Anmerkung 1, S. 557.

hält man zwischen dieser erhöhten und meiner Kurve gute Übereinstimmung. Die nach der magnetischen Methode ermittelten Wirkungsquerschnittspunkte des Hrn. Rücker schließen sich dem Gang meiner Kurve sehr gut an. Über die Brodeschen Messungen nach kleinen Geschwindigkeiten hin hinausgehend, gibt meine Kurve noch das Querschnittsmaximum, welches nach den Beobachtungen des Hrn. Rusch bei allerkleinsten Geschwindigkeiten zu vermuten war.[1]) Das Vorhandensein dieses Maximums steht ebenfalls nicht im Widerspruch zu dem von den Herren Townsend und Baily nach stark indirekter Art ermittelten Werte. Der Punkt Hrn. Ramsauers fällt auf den absteigenden Ast meiner Kurve.[2]) Hingegen läßt sich zwischen der Mayerschen und meiner — praktisch nach der gleichen Methode ermittelten — Kurve keine Ähnlichkeit feststellen, worauf in Abschnitt 12 noch näher eingegangen werden soll.

Stickstoff. Bei Stickstoff liegt die Übereinstimmung mit den anderen Messungen ähnlich, wie es Fig. 13 zeigt. Auch hier finden sich Hrn. Brodes Messungen mit dem von großen Geschwindigkeiten her ansteigenden Ast meiner Kurve in qualitativer Übereinstimmung. Über die Brodeschen Messungen nach kleinen Geschwindigkeiten hin hinausgehend, gibt meine Kurve noch den Abfall. Hrn. Ramsauers Punkt liegt auf dem abfallenden Ast der Kurve.[3]) Hrn. Rückers Punkte zeigen im groben den gleichen Gang wie Hrn. Brodes und meine Kurve, das gleiche gilt angedeutet auch von Hrn. Robinsons Punkten.

---

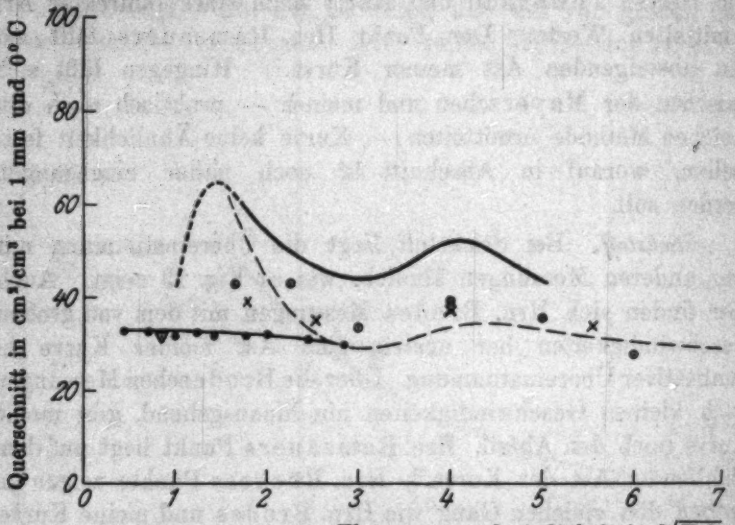
1) Hrn. Ruschs Kurve ist in der Originalarbeit über Volt direkt aufgetragen. Bei der Übertragung in das hier verwandte Diagramm mit der Abszissenteilung in $\sqrt{\text{Volt}}$ tritt das Maximum der Kurve schärfer hervor, als es wohl den Versuchspunkten entspricht.

2) Erwähnt muß jedoch werden, daß dieser Übereinstimmung eine indirekte Beobachtung Hrn. Ramsauers gegenübersteht, aus welcher auf einen horizontalen Verlauf der Wasserstoffkurve in unmittelbarer Nachbarschaft der Beobachtungsstelle geschlossen wurde (vgl. Ann. 64. S. 534. 1921). Ob dieser Schluß, der sich bei Argon bewährt hat, zu Recht besteht, wird sich erst bei quantitativer Untersuchung des zum Nullpunkt absteigenden Kurvenastes zeigen.

3) Der in Anmerkung 2 erwähnte indirekte Schluß Hrn. Ramsauers gibt in diesem Falle einen Abfall der Kurve in unmittelbarer Nachbarschaft des Beobachtungspunktes.

Dagegen sind auch bei Stickstoff zwischen Hrn. Mayers und meiner Kurve starke Gegensätze vorhanden.

Besonderes Interesse verdient das bisher bei keinem Gase beobachtete Doppelmaximum des Stickstoffes. Daß jedoch die Querschnittskurve durchaus nicht immer glatten Verlauf zu haben braucht, zeigt Hrn. Beuthes Quecksilber- und Hrn. Brodes Methankurve, indem sich bei diesen Gasen neben dem eigentlichen Maximum noch eine deutliche Ausbuchtung der Kurve findet.



Sämtliche Querschnittsmessungen an Stickstoff.
Fig. 13

Ebenso wie bei den Edelgasen, spielen bei Wasserstoff und Stickstoff die gaskinetischen Querschnitte keine irgendwie ausgezeichnete Rolle.

IV. Kontrollmessungen nach anderen Methoden

12. Absorptionsquerschnitte nach Hrn. Mayer

Die Mayerschen Messungen des Absorptionsquerschnittes zwischen 0 und $\sim 3\sqrt{\text{Volt}}$ ergeben für Wasserstoff und Stickstoff vollständige Konstanz des Querschnitts, während meine praktisch nach der gleichen Methode erhaltenen Werte gerade in diesem Gebiet einen ausgeprägten Gang zeigen. Man könnte

nun vermuten, daß der prinzipielle Unterschied in dem Charakter der Kurven dadurch bedingt sei, daß ich höhere Gegenfelder als Hr. Mayer benutzt habe. Diese Vermutung ist aber unzutreffend, da Hr. Mayer in dem Gebiet, in welchem sich die Abweichung zeigt, z. T. ebenso hohe Gegenfelder verwandte wie ich. Man vergleiche dazu folgende Tab. 2, die eine Zusammenstellung von Wasserstoffwerten aus der Mayerschen Arbeit und aus meinen Messungen bringt.

Tabelle 2

Strahlgeschwindigkeit		Mayer		Brüche	
Volt	$\sqrt{\text{Volt}}$	Gegenspannung ψ in Volt	Querschnitt α	Gegenspannung ψ in Volt	Querschnitt α
0	0	0,2—0,3	47	—	—
1	1	1,0	48	0,5	70
2		1,0 2,0	46 47	1,0 —	75 —
3		2,0	48	2,0	63
4	2	2,0 3,0	46 46	— 3,0	— 58

Wenn nun auch nach dieser Tabelle die prinzipiellen Abweichungen kaum noch in der verschiedenen Höhe der Gegenfelder zu vermuten sind, so wurden trotzdem noch einige Messungen zur unmittelbaren Entscheidung dieser Frage ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden für verschiedene Strahlgeschwindigkeiten die Wasserstoffquerschnitte bei verschieden hohen Gegenfeldern gemessen.

Folgende Tab. 3 gibt das Ergebnis einer solchen Meßreihe bei $\pi = 3{,}35$ Volt Strahlgeschwindigkeit wieder.

Tabelle 3

Gegenfeld in Volt	3,0	2,0	0,2	Kurvenpunkt
Querschnitt	63	57	60	58,5

Die Erwartung, daß das Gegenfeld bei Wasserstoff keinen entscheidenen Einfluß auf den Gang der Querschnittskurve hat, wird durch diese Messungen bestätigt.

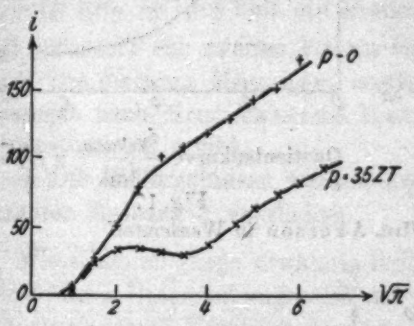
13. Qualitative Messungen nach Hrn. Åkesson

Schon gelegentlich der Literaturzusammenstellung in Abschnitt 10 wurden die qualitativen Messungen nach Hrn. Åkessons Methode erwähnt, welche Schlüsse auf den Gang der Querschnittskurve gestatten. Hr. Åkesson mißt die Intensität eines Elektronenstrahls, welcher eine gewisse Strecke durchlaufen hat, ohne Gegenfeld direkt als Funktion der Beschleunigungsspannung, einmal im Vakuum und dann im Gase. Der Vergleich der Vakuumkurve mit den Gaskurven läßt dann Geschwindigkeiten von besonders großer oder besonders kleiner Absorption an der mehr bzw. minder großen Annäherung der Kurven aneinander erkennen. So leitete Hr. Åkesson aus seinen Kurven bei Stickstoff ein Absorptionsmaximum ab. Es ist das zweite bei höherer Geschwindigkeit gelegene. Dagegen findet er in Wasserstoff keine Besonderheit der Gas- gegenüber der Vakuumkurve. Die bei kleiner Geschwindigkeit liegenden Maxima in Stickstoff und Wasserstoff werden also von Hrn. Åkessons Messungen nicht mehr gegeben, was durchaus nicht verwunderlich ist, da, wie es später noch deutlich zu erkennen sein wird, diese Methode bei $\sim 1{,}5\ \sqrt{\text{Volt}}$ an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt ist. — Eine erhebliche Fehlerquelle vermutet Hr. Mayer in Hrn. Åkessons Messungen darin, daß jegliches Gegenfeld fehlt. Die absorbierten Elektronen können daher in Gestalt negativer Träger in den Käfig hineinwandern. Es ist jedoch leicht, diese Fehlerquelle, wie es auch Hr. Mayer und Hr. Glockler getan haben, durch Anwendung eines kleinen Gegenfeldes zu beseitigen.

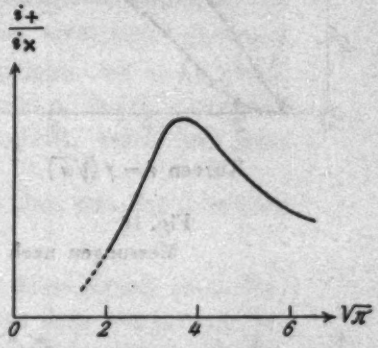
Da meine Apparatur zur Aufnahme solcher Kurven unmittelbar geeignet war, sollte nicht unversucht bleiben, auch durch diese Messungen die Querschnittskurven nachzuprüfen.

Zunächst mußte jedoch durch Messungen in Argon bewiesen werden, daß die Folgerungen aus dem Vergleich solcher Kurven mit der quantitativen Argonkurve in Einklang stehen. Dazu wurden die in den hinteren Käfig gelangenden Elektronenmengen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung gemessen unter Benutzung eines konstanten Gegenfeldes von 1 Volt. Der Vergleich der in Fig. 14 dargestellten Vakuum- und Argonkurve bei 35 ZT zeigt über Erwarten

deutlich an dem starken Abstand der Kurven bei $\sim 3{,}5\sqrt{\text{Volt}}$ das dort liegende Absorptionsmaximum und an der Annäherung der Kurven nach kleineren Geschwindigkeiten zu die immer mehr abnehmende Absorption. Ein noch unmittelbareres Bild des Querschnittsverlaufs erhält man, wenn man den Quotienten von Intensität i_+ im Vakuum zu Intensität $i_\times$ im Gase aufträgt, da dieser Quotient im groben den gleichen Gang wie die Querschnittskurve selbst haben muß. Das ist in Fig. 15 geschehen. Man erhält eine Kurve, die der in Fig. 8 dargestellten quantitativen Argonkurve sehr ähnlich ist.



Kurven $i = f(\sqrt{\pi})$
Fig. 14



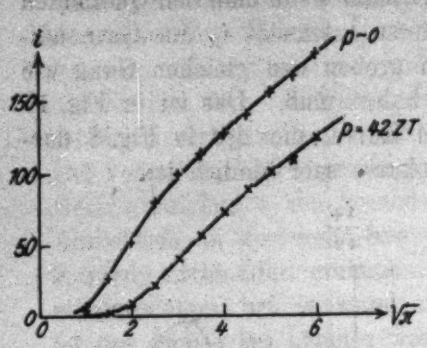
Quotientenkurve $\frac{i_{\text{Vakuum}}}{i_{\text{Gas}}} = f(\sqrt{\pi})$
Fig. 15

Messungen nach Hrn. Åkesson in Argon

Durch diesen guten Ausfall des Vorversuches ist gezeigt worden, daß bei meiner speziellen Anordnung diese Methode trotz mancher gegen sie zu erhebenden Bedenken doch geeignet erscheint, den Gang der Querschnittskurve qualitativ richtig zu geben.

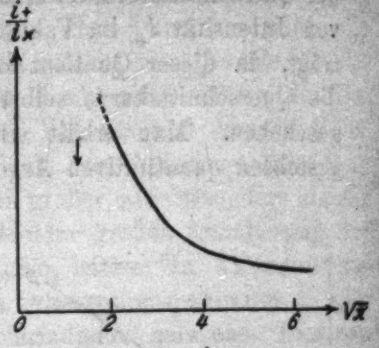
Es wurden nun auch für Wasserstoff und Stickstoff Kurven aufgenommen und auf gleiche Art ausgewertet. Die Ergebnisse sind in den Figg. 16 und 17 für Wasserstoff und in den Figg. 18 und 19 für Stickstoff dargestellt worden. Schon an den direkt gemessenen Intensitätskurven erkennt man die starke Absorption bei kleinen Geschwindigkeiten im Gegensatz zu Argon und im besonderen bei Stickstoff eine gegenüber den Nachbargebieten verstärkte Absorption bei $\sim 4{,}5\sqrt{\text{Volt}}$. Noch wesentlich deutlicher geben die Quotientenkurven den Quer-

schnittsverlauf wieder, wie es ein Vergleich mit den quantitativen Kurven zeigt. Der Wiederabfall der Kurven gegen den Nullpunkt wird vom Versuchsmaterial zwar gegeben, doch habe ich die Quotientenkurven nur bis 1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ eingetragen, da wegen



Kurven $i = f(\sqrt{\pi})$

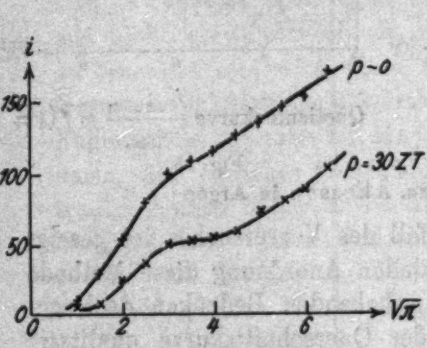
Fig. 16



Quotientenkurve $\frac{i_{\text{Vakuum}}}{i_{\text{Gas}}} = f(\sqrt{\pi})$

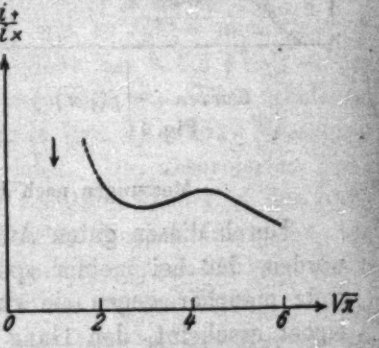
Fig. 17

Messungen nach Hrn. Akesson in Wasserstoff



Kurven $i = f(\sqrt{\pi})$

Fig. 18



Quotientenkurve $\frac{i_{\text{Vakuum}}}{i_{\text{Gas}}} = f(\sqrt{\pi})$

Fig. 19

Messungen nach Hrn. Åkesson in Stickstoff

der geringen Intensität mir die weitere Übereinstimmung mit der quantitativen Querschnittskurve bei Übergang zu noch kleineren Geschwindigkeiten mehr zufällig als wirklich zu sein scheint.

Durch diese qualitativen Messungen haben meine direkten Ergebnisse eine gute Stütze erhalten.

Zusammenfassung

1. Es wird eine einfache Apparatur zur quantitativen Messung der Gasmolekülquerschnitte gegenüber langsamen Elektronen angegeben, die auch die Messung aggressiver Gase gestatten soll. Die Apparatur wird durch Aufnahme der Argonkurve auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

2. Die Querschnittskurven von Wasserstoff und Stickstoff werden ermittelt. Beide Gase zeigen insofern einen ähnlichen Querschnittsverlauf wie die Edelgase, als die Querschnitte beider Gase bei Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten ansteigen und bei $\sim 1{,}2$ bzw. $\sim 1{,}5\sqrt{\text{Volt}}$ ein Maximum erreichen. Stickstoff zeigt außerdem ein zweites kleines Maximum bei $\sim 4{,}2\sqrt{\text{Volt}}$.

3. Die direkten Messungen werden u. a. durch qualitative Messungen nach Hrn. Åkesson kontrolliert, wobei sich gute Übereinstimmung ergibt.

4. Die Meßergebnisse werden mit den aus der Literatur bekannten Messungen verglichen.

Wie schon eingangs erwähnt, stellt diese Arbeit einen Teil einer größeren Untersuchungsreihe dar mit dem besonderen Gesichtspunkte, durch Vergleich der Querschnittskurven chemischer Verbindungen und ihrer Komponenten Schlüsse auf den physikalischen Charakter der chemischen Bindung zu ziehen. Diese Untersuchungsreihe wurde auf Anregung von Hrn. Prof. Ramsauer begonnen. Ich danke Hrn. Ramsauer an dieser Stelle für die Anregung wie für viele wertvolle Ratschläge aufs wärmste.

Ferner spreche ich der Helmholtz-Gesellschaft, welche diesen Untersuchungsplan durch Überlassung wertvoller Apparate unterstützt hat, meinen besten Dank aus.

Danzig-Langfuhr, Phys. Institut d. Techn. Hochschule, im Juli 1926.

(Eingegangen 19. Juli 1926)

2. *Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen; von T. Engset*

(Fortsetzung)

Die im vorigen Artikel angegebene Minimalzahl ν der Perioden in der Zeiteinheit kann dadurch erhalten werden, daß wir in dem Ausdrucke (6)

$$E = -\frac{m e^4}{2 n^2 K^2} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{\left(\frac{n}{2}\right)^2 (2h)^2}$$

schreiben, indem wir gleichzeitig n durch $n/2$ und h durch $2h$ ersetzen. Da $\varphi = 2\pi N t$, wo $2\pi N$ die Winkelgeschwindigkeit und t die Zeit bedeutet, so haben wir, wenn auch in der Exponentialfunktion n durch $n/2$ ersetzt wird,

$$e^{i\frac{n}{2}\varphi} = e^{i\frac{n}{2}2\pi N t} = e^{i 2\pi \nu t}; \quad \nu = \frac{1}{2} n N.$$

Der reelle Teil von $e^{i\frac{n}{2}\varphi}$ wird Null, wenn

$$\frac{n}{2}\varphi = (2k'+1)\frac{\pi}{2}, \quad k' = 0, 1, 2 \ldots$$

Die Differenz der Werte von φ für zwei aufeinander folgende Werte von k' wird also

$$\varphi_{k'+1} - \varphi_{k'} = (2(k'+1)+1-(2k'+1))\frac{\pi}{2}\cdot\frac{2}{n} = \frac{2\pi}{n}.$$

Die Zahl der genannten Nullpunkte auf dem ganzen Kreise ist also hier n. Wird $n = 1$ gesetzt, so muß also das Elektron zwei Umläufe machen, um eine ganze Periode zu durchlaufen. Während des einen Umlaufes vom Nullpunkt gerechnet, hat der reelle Teil der Exponentialfunktion einen positiven Wert, während des anderen einen negativen Wert. Demgemäß haben wir auch in solchem Falle in (6) $K = \frac{h}{\pi}$ anstatt $\frac{h}{2\pi}$ zu setzen, um $E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{1^2 \cdot h^2}$ zu erhalten. (Man kann natürlich auch,

wenn der Exponent n durch $n/2$ ersetzt werden muß, um ν zahlenmäßig richtig anzugeben, in (6) $K = h/2\pi$ und gleichzeitig $n = l = 1, 2, 3, \ldots$ ungeändert behalten, indem das Integral (5) eine entsprechende Vereinfachung durch ganzzahlige α_1 und α_2 bekommt.)

Wir wenden uns jetzt von dieser Abweichung von der ursprünglichen Voraussetzung ab und nehmen n als ganzzahlig und $K = \frac{h}{2\pi}$ an, wodurch die Zahlen der genannten Nullpunkte und Perioden gleich $2n$ beziehungsweise n werden, oder $\nu = nN$. Um die Abhängigkeit der Schwingungszahl und der Energie E von n anzugeben, schreiben wir bzw. ν_n und E_n, schreiben also

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2 n^2}, \tag{6'}$$

indem wir die Elektronenmasse durch μ anstatt wie früher durch m bezeichnen, um m neben n als Bezeichnung einer ganzen Zahl zu benutzen. Da $N = \frac{4\pi^2 \mu e^4}{n^3 h^3}$ ist, so haben wir

$$\nu_n = \frac{4\pi^2 \mu e^4}{n^3 h^3} = -\frac{2E_n}{h}; \quad \tfrac{1}{2} h \nu_n = -E_n, \quad n = 1, 2, 3 \ldots$$

Dem Energieniveau E_n entspricht hier ein halbes Quant, $\frac{1}{2} h \nu_n$.

Um einen ersten Schritt auf dem uns vorliegenden dunklen Gebiete zu tun, haben wir die Funktion $\psi = e^{S/K}$ (und daher auch die Wirkungsfunktion S) als bloße Raumfunktion, also als eine von der Zeit unabhängige Funktion, angesetzt. Die Frequenz der Strahlung eines von der Ferne in einer stabilen Bahn angelangtes Elektron wurde als $\nu_n = -\frac{E_n}{h}$ oder $\nu_n = -2\frac{E_n}{h}$ gefunden, je nachdem der *Exponent* n durch $n/2$ ersetzt oder immer als ganze Zahl beibehalten wurde. Über den zeitlichen Verlauf der *Strahlung* — ob sie gedämpft oder ungedämpft und plötzlich abbrechend erfolgt — wird nichts ausgesagt. Ebenso konnte unter dieser Einschränkung des Problems nichts ausgesprochen werden über Erscheinungen, die mit Übergang von einer stabilen Bahn in eine andere stabile Bahn verbunden sind. Versuchen wir jetzt diesen Fragen näher zu treten. Wir halten die Ansicht fest, die durch die vorhergehende Behandlung gewonnen ist, daß die Strahlung

während der Bewegung des Elektrons in der stabilen Bahn ausgesandt und durch Schwingungen der elektrischen Ladung desselben verursacht wird. Wir wollen nicht auf die alte Frage: Volumladung oder Flächenladung, näher eingehen, legen aber die Flächenladung ohne weiteres zugrunde.

Im Gleichgewichtszustande ist die Ladung als gleichmäßig über die Oberfläche des Elektrons ausgebreitet anzusehen. Ist eine Störung dieses Zustandes vorhanden, so wird auf der einen Hälfte der Oberfläche sich eine größere Ladung befinden als auf der anderen Hälfte. Der Überschuß der Ladung der ersteren Hälfte über die Gleichgewichtsladung nennen wir q. Den Übertritt dieser Hälfte auf die andere betrachten wir als einen Strom, den wir s nennen wollen. Den effektiven, die Ausladung bewirkenden Spannungsabfall bezeichnen wir mit V. Die Reaktionswirkung auf den Strom setzen wir proportional zu $-\frac{ds}{dt}$. Die Hemmung des Stromes, die durch die Ausstrahlung bedingt sein mag, schreiben wir gleich 2β. Wir können setzen:

$$s = -\frac{dq}{dt} = \frac{1}{2\beta}\left(V - \frac{ds}{dt}\right) = \frac{1}{2\beta}\left(V + \frac{d^2q}{dt^2}\right);$$

$$\frac{d^2q}{dt^2} + 2\beta\frac{dq}{dt} + V = 0.$$

Wir setzen V proportional zu q, mit einer einfachen quadratischen Funktion von β und ε_{mn} als Proportionalitätsfaktor, wo ε_{mn} den Unterschied an Energie zwischen der m-Bahn und der n-Bahn bezeichnet, und schreiben demgemäß:

$$V = q\left(\beta^2 + k^2\varepsilon_{mn}^2\right),$$

wo k eine noch zu bestimmende Konstante ist. Dadurch geht die vorstehende Gleichung über in

$$\frac{d^2q}{dt^2} + 2\beta\frac{dq}{dt} + \left(\beta^2 + k^2\varepsilon_{mn}^2\right)q = 0. \tag{7}$$

Das allgemeine Integral dieser Gleichung hat, wie bekannt, die Form

$$q = Ae^{\alpha_1 t} + Be^{\alpha_2 t},$$

wo α_1, α_2 die Wurzeln der Gleichung

$$\alpha^2 + 2\beta\alpha + \beta^2 + k^2\varepsilon_{mn}^2 = 0$$

sind. Wir bekommen

$$\alpha_1 = -\beta + ik\varepsilon_{mn}, \quad \alpha_2 = -\beta - ik\varepsilon_{mn}; \quad i = \sqrt{-1}.$$

$$q = e^{-\beta t}(Ae^{ik\varepsilon_{mn}t} + Be^{-ik\varepsilon_{mn}t})$$

$$= e^{-\beta t}\{(A+B)\cos(k\varepsilon_{mn}t) + i(A-B)\sin(k\varepsilon_{mn}t)\}.$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten benutzen wir die Anfangsbedingungen $t = 0$, $s = 0$, $q = q_0$ und bekommen

$$A + B = q_0, \quad i(A-B) = \frac{q_0\beta}{k\varepsilon_{mn}},$$

also

$$q = q_0 e^{-\beta t}\left\{\cos(k\varepsilon_{mn}t) + \frac{\beta}{k\varepsilon_{mn}}\sin(k\varepsilon_{mn}t)\right\};$$

$$(8) \quad \begin{cases} s = -\dfrac{dq}{dt} = q_0 k\varepsilon_{mn}\left(1 + \dfrac{\beta^2}{k^2\varepsilon_{mn}^2}\right)e^{-\beta t}\sin(k\varepsilon_{mn}t) \\ \quad = q_0 k\varepsilon_{mn}\left(1 + \dfrac{\beta^2}{k^2\varepsilon_{mn}^2}\right)e^{-\beta t}\sin(2\pi\nu_{mn}t), \end{cases}$$

wo ν_{mn} die Frequenz der Schwingungen bedeutet, die von der Ladung des Elektrons gemacht werden, wenn die Energiedifferenz zwischen der m-Bahn und der n-Bahn ausgestrahlt wird. Wir haben also

$$\nu_{mn} = \frac{k\varepsilon_{mn}}{2\pi} = \frac{\varepsilon_{mn}}{h}, \quad \text{wenn} \quad k = \frac{2\pi}{h}$$

gesetzt wird, oder

$$(9) \quad h\nu_{mn} = \varepsilon_{mn} = E_m - E_n = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right), \; m > n,$$

oder, wie man gewöhnlich schreibt:

$$h\nu = E_a - E_e,$$

wo die Buchstaben a und e dem Anfangszustande und dem Endzustande entsprechen.

$$\frac{\nu_{mn}}{c} = \nu_w = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3 \cdot c}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right),$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit, ν_w die Wellenzahl und R die Rydbergkonstante, ist der wohlbekannte Ausdruck der Spektrallinien der Wasserstoffatome.

Die Beziehung zwischen Schrödingers Konstante $K = \frac{h}{2\pi}$ und der in (7) eingeführten Konstante k ist eine reziproke: $K \cdot k = 1$.

Wie man sieht, haben wir in (8) eine Darstellung elektrischer Schwingungen unter zeitlicher Dämpfung mit der Dämpfungskonstante β, die durch die Gleichung

$$V_0 = q_0 \left(\beta^2 + \frac{4\pi^2 \varepsilon_{mn}^2}{h^2} \right)$$

angegeben ist.

Wenn wir voraussetzen dürfen, daß der hier beschriebene Vorgang umkehrbar sein mag, so können wir in der gegebenen Entwicklung auch eine Andeutung zur Erklärung der Absorptionsprozesse finden: Durch elektrische, elektrodynamische oder thermische Anregung werden Elektronen mit deren Ladungen in translatorische und oszillatorische Bewegungen versetzt, mit dem resultierenden Ergebnis, daß die Elektronen von einer n-Bahn in eine m-Bahn ($m > n$) gebracht werden, falls die Energiezufuhr hinreichend ist zur Erfüllung der Bedingung, die in der Gleichung

$$E_m = - \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2 m^2}$$

gegeben ist.

Die nächste Frage ist, wie kann man β und q_0 bestimmen?

Oslo, den 14. August 1926.

(Eingegangen 18. August 1926)

3. *Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum;* von *Aurel Wintner*

Es sei die Matrix $\|a_{ik}\|$ $(i, k = 0, \pm 1, \ldots)$ beschränkt [d. h. sie gehöre zu einer im Hilbertschen Sinne[1]) beschränkten Bilinearform], reell, symmetrisch und ihr Spektrum soll sich auf das Streckenspektrum $\mathfrak{S}$ reduzieren. Bedeutet $\|\sigma_{ik}(\mu)\|$ eine Spektralmatrix von $\|a_{ik}\|$ in der Hilbertschen Normierung, so besagt die Beschränktheit, daß $\mathfrak{S}$ mit einer hinreichend kleinen Umgebung des Punktes $\mu = 0$ auf der Spektralgerade keinen Punkt gemein hat. Nach Voraussetzung sind die beiden Matrizen

$$\|a_{ik}\|, \qquad \left\| \int_{\mathfrak{S}} \frac{d\,\sigma_{ik}(\mu)}{\mu} \right\|$$

miteinander orthogonal äquivalent, so daß wir voraussetzen können, daß sie identisch sind. Es bezeichne $\mathfrak{T}$ das Spiegelbild von $\mathfrak{S}$ in bezug auf den Punkt $\mu = 0$ und $\mathfrak{N}$ diejenige Teilmenge von $\mathfrak{S}$, auf welcher $\mu < 0$. — Wir setzen vorübergehend voraus, daß $\mathfrak{S}$ ganz im Endlichen gelegen ist; der Sinn dieser Einschränkung ist wohlbekannt; z. B. bei einer Form mit $\sum\sum a_{ik} x_i x_k < 0$ auf der reellen Mannigfaltigkeit

$$\sum x_k^2 = 1$$

besagt sie, daß die Form negativ wesentlich definit, d. h. daß die obere Grenze dieses negativen Wertevorrates von Null verschieden ist. — Es bedeute $\{c_{i0}\}$ und $\{c_{i1}\}$ eine reelle, quadratisch konvergente Zahlenfolge; ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir voraussetzen, daß

$$\sum_k (c_{k0}^2 + c_{k1}^2) \leqq 1. \tag{1}$$

1) Wegen dieser Theorie, die im folgenden als bekannt vorausgesetzt ist, sei z. B. verwiesen auf die zusammenfassende Darstellung von F. Riesz, Les systèmes d'équations linéaires ..., Paris 1913 (Collection Borel).

Wir wollen zunächst beweisen, daß das unendliche Differentialsystem

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_k a_{ik} x_k \tag{2}$$

eine (und nur eine) Lösung

$$x_i(t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{in} t^n \tag{3}$$

besitzt und zwar derart, daß für jeden Wert von t gilt:

$$x_i(t) = \sum_k [c_{k0}\, \omega_i^{(k)}(t) + c_{k1}\, \omega_i^{[k]}(t)] \tag{4}$$

mit

$$\begin{cases} \omega_i^{(k)}(t) = \int\limits_{\mathfrak{R}} \cos \frac{t}{\sqrt{-\mu}}\, d\sigma_{ik}(\mu) + \int\limits_{\mathfrak{S}-\mathfrak{R}} \cos \mathrm{hyp} \frac{t}{\sqrt{\mu}}\, d\sigma_{ik}(\mu), \\ \omega_i^{[k]}(t) = \int\limits_{\mathfrak{R}} \sqrt{-\mu} \sin \frac{t}{\sqrt{-\mu}}\, d\sigma_{ik}(\mu) \\ \qquad\qquad + \int\limits_{\mathfrak{S}-\mathfrak{R}} \sqrt{\mu} \sin \mathrm{hyp} \frac{t}{\sqrt{\mu}}\, d\sigma_{ik}(\mu), \end{cases} \tag{5}$$

(wobei vor und nach dem sin-Zeichen derselbe Zweig der Wurzelgröße gedacht ist, ebenso bei sin hyp) und dann Anschluß suchen an die Theorie des zyklischen [1]) Kristallgitters. — Ebenso hat man

$$y_i(t) = \sum_k c_{k0} \int\limits_{\mathfrak{S}} e^{\frac{t}{\mu}}\, d\sigma_{ik}(\mu),$$

wenn

$$\frac{dy_i(t)}{dt} = \sum_k a_{ik} y_k \qquad \left[y_i(0) = c_{i0},\ \text{weil} \int\limits_{\mathfrak{S}} d\sigma_{ik}(\mu) = \delta_{ik}\right];$$

auf solche Differentialsysteme führt z. B. der korpuskulare Wärmeleitungsansatz, wenn man sich dabei an die Molekularvorstellung auch beim Grenzübergang festhaltend, letzteren nicht dazu verwendet, um zu der Fourierschen partiellen

1) Die gittertheoretischen Matrizen sind vom Typus $\|a_{i-k}\|$ und dabei *schiefsymmetrisch*; wir werden uns nur mit symmetrischen Matrizen beschäftigen, da die entsprechenden schiefsymmetrischen ebenso behandelt werden können. Die Terminologie von M. Born, der von einer *quadratischen* Form spricht (Enz. d. math. Wiss. V. 3. S. 595), ist irreführend.

Differentialgleichung überzugehen. — Wir erwähnen, daß manche Transzendenten der mathematischen Physik, z. B. die Besselsche $J_0(t)$ usw., vom Typus (5) sind. — Da $\| \sigma_{ik}(\mu) \|$ symmetrisch und *nie* identisch eine Hauptdiagonalmatrix

$$[\sigma_{ik}(\mu) = \delta_{ik}\sigma_{ik}(\mu)]$$

ist, so gilt dasselbe wegen (5) auch von den Fundamentalmatrizen $\| \omega_i^{(\alpha)}(t) \|$, $\| \omega_i^{[\alpha]}(t) \|$. Wir haben es hier also mit Verhältnissen zu tun, die in den Elementen kein Analogon haben, da dort das Auftreten von Entartungen (mehrfache Elementarteiler) offenbar eine andere Erscheinung ist, schon wegen der Symmetrie. Die Heranziehung der Theorie der Hauptachsentransformationen einer beschränkten quadratischen Form kann unsere Resultate nicht ersetzen, da dadurch eine Separation der Variabeln nicht erzielt werden kann; das Spektrum ist ja orthogonal invariant und das Auftreten eines Streckenspektrums besagt, daß $\| a_{ik} \|$ mit *keiner* Hauptdiagonalmatrix orthogonal äquivalent ist. Man beachte, daß die Matrizen vom Typus der Gittertheorie bekanntlich Streckenspektra haben. — Übrigens könnten wir den Fall mitbehandeln, bei welchem das Spektrum außer dem kontinuierlichen Spektrum noch auch diskontinuierliche Bestandteile besitzt, jedoch wollen wir darauf nicht eingehen, da diese Verallgemeinerung bloß die Heranziehung eines sehr geläufigen Kunstgriffes mit dem Stieltjesschen Integralbegriff erfordert. — Anderswo werde ich zeigen, daß die Betrachtung der Eigenschwingungen von gewissen *nicht*stationären unendlichen Systemen auf noch allgemeinere pseudoperiodische Transzendenten führt, welche den obigen Transzendenten im selben Sinne entsprechen, wie die Sturm-Liouvilleschen den elementaren.[1]) Die Ausbreitung von ebenen Wellen in einem elektromagnetischen Gitter gehört in diesen Gedankenkreis.

Es sei noch folgendes bemerkt. Man kann in (5) an Stelle von $d\sigma_{ik}$ seine Hellingersche Zerlegung in Elementarbestandteile eintragen, was bei der Behandlung von konkreten Beispielen unumgänglich ist; da es sich dabei meistens um Laurentmatrizen handelt, so wird bekanntlich diese Zerlegung

1) Vgl. W. Wirtinger, Math. Ann. 48. S. 372. 1897 u. H. Weyl, Math. Ann. 68. S. 220. 1909.

durch eine Inversion in der Integraldarstellung der Fourierkoeffizienten mit verfolgbarer Übersichtlichkeit geleistet.[1]) — Umgekehrt, es ist ein leichtes, Kriterien dafür zu formulieren, daß eine vorgelegte Transzendente vom Typus (5) zu einer gehörig gewählten Laurentmatrix als eine der Normalfunktionen gehöre.

Wir gehen zum Beweise über. Trägt man den Ansatz (3) in (2) ein, so ergibt die formale Vergleichung der Koeffizienten der darin beiderseits stehenden Potenzreihen in t die Bedingungsgleichungen

$$(n+2)(n+1)\,c_{in+2} = \sum_k a_{ik}\,c_{kn} \qquad (n = 0,1\ldots;\ i = 0, \pm 1, \ldots),$$

welche leicht ersichtlich in

$$C_{in+2} = \sum_k a_{ik}\,C_{kn} \qquad (n = 0,1,\ldots;\ i = 0, \pm 1, \ldots) \tag{6}$$

übergehen, falls

$$C_{in} = n!\,c_{in} \qquad (C_{i0} = c_{i0},\ C_{i1} = c_{i1}) \tag{7}$$

gesetzt wird. Die Rekursionsformel (6) ergibt sich auch, falls man die Neumannschen Reihen

$$X_i(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} C_{in}\,\lambda^{n/2} \tag{8}$$

in das System

$$X_i - \lambda \sum_k a_{ik} X_k = C_{i0} + \sqrt{\lambda}\,C_{i1} \tag{9}$$

einsetzt und die Koeffizienten von $\lambda^{n/2}$ vergleicht. Da $\| a_{ik} \|$ beschränkt ist, so gibt es ein M derart, daß

$$\sum_i \Big(\sum_k a_{ik} x_k\Big)^2 \leqq M \text{ für } \sum_k x_k^2 \leqq 1;\ \sum_k a_{ik}^2 < +\infty,\ i = 0, \pm 1, \ldots \tag{10}$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir voraussetzen, daß $M \leqq 1$, da diese Voraussetzung wegen (2) bloß auf eine eventuelle Veränderung der $|t|$-Einheit hinausläuft. Wegen (1), (7) ist dann die Abschätzung

$$\sum_k C_{kn}^2 \leqq 1 \tag{11}$$

---

1) O. Toeplitz, Gött. Nachr. 1910. S. 489—505; E. Hellinger, Über die Orthogonalinvarianten . . ., Dissertation, Göttingen 1907. S. 76 bis 77. Vgl. Journ. f. Math. 144. S. 212—238. 1914, woraus Anschluß gewonnen werden kann von den obigen an die Theorie der orthogonalen Polynome.

für $n=0$ und $n=1$ gewiß erfüllt, woraus mit Rücksicht auf (10) eine vollständige Induktion ergibt, daß die C_{in} aus (6) nacheinander eindeutig berechnet werden können und daß (11), also insbesondere $|C_{in}| \leqq 1$, allgemein besteht. Wegen (7), (2) sind also die $x_i(t)$ solche (eindeutig bestimmte) ganze Funktionen, daß

$$\sum_i |x_i(t)|^2 = \sum_i \left| \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_{in} t^n}{\sqrt{n!}} \frac{1}{\sqrt{n!}} \right|^2$$

$$\leqq \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \left| \frac{C_{in} t^n}{\sqrt{n!}} \right|^2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(\sqrt{m!})^2}$$

$$= e \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|t|^{2n}}{n!} \sum_i C_{in}^2 \leqq e \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|t^2|^n}{n!} < +\infty,$$

womit die Existenz der Lösung (3) bewiesen ist. — Da nach (11)

$$\sum_i \left(\sum_{n=0}^{\infty} |C_{in} \lambda^{n/2}|\right)^2 \leqq \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} |C_{in} \lambda^{n/4}|^2 \sum_{m=0}^{\infty} |\lambda^{m/4}|^2$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} |\lambda^{n/4}|^2 \sum_i |C_{in}|^2 \sum_{m=0}^{\infty} |\lambda^{m/4}|^2 \leqq \left(\sum_{n=0}^{\infty} |\sqrt{\lambda}|^n\right)^2 < +\infty,$$

falls $|\lambda|$ genügend klein ist, so ist dabei (8) die durch die Hilbertsche Theorie geforderte Lösung von (9). Wir können also die $X_i(\lambda)$ aus den $(C_{i0} + \sqrt{\lambda}\, C_{i1})$ auch vermittelst der zu (9) gehörigen Hilbertschen Reziproke

$$\left\| \int_{\mathfrak{E}} \frac{d\sigma_{ik}(\mu)}{1 - \frac{\lambda}{\mu}} \right\|, \quad \text{d. h.} \quad \left\| \int_{\mathfrak{X}} \frac{d\sigma_{ik}(-\mu)}{1 + \frac{\lambda}{\mu}} \right\|$$

berechnen. Bei der Vergleichung der beiden Darstellungen betrachten wir nur die Koeffizienten der ganzen Funktionen

$$\varphi_i^{(k)}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_{in}^{(k)} t^n}{n!}; \quad \varphi_i^{[k]}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_{in}^{[k]} t^n}{n!},$$

welche zu den Anfangswerten

$$C_{i0}^{(k)} = \delta_{ik}, \quad C_{i1}^{(k)} = 0; \quad C_{i0}^{[k]} = 0, \quad C_{i1}^{[k]} = \delta_{ik}$$

gehören. Man erhält so die Identitäten

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_{in}^{(k)} \lambda^{n/2} = \sum_j \int_{\mathfrak{T}} \frac{d\sigma_{ij}(-\mu)}{1+\frac{\lambda}{\mu}} \left(C_{j0}^{(k)} + \sqrt{\lambda}\ C_{j1}^{(k)}\right) = \int_{\mathfrak{T}} \frac{d\sigma_{ik}(-\mu)}{1+\frac{\lambda}{\mu}},$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_{in}^{[k]} \lambda^{n/2} = \sum_j \int_{\mathfrak{T}} \frac{d\sigma_{ik}(-\mu)}{1+\frac{\lambda}{\mu}} \left(C_{j0}^{[k]} + \sqrt{\lambda}\ C_{j1}^{[k]}\right) = \sqrt{\lambda} \int_{\mathfrak{T}} \frac{d\sigma_{ik}(-\mu)}{1+\frac{\lambda}{\mu}},$$

mithin die Momentdarstellungen

$$C_{i2n}^{(k)} = C_{i2n+1}^{[k]} = (-1)^n \int_{\mathfrak{T}} \frac{d\sigma_{ik}(-\mu)}{(\sqrt{\mu})^{2n}}, \qquad C_{i2n+1}^{(k)} = C_{i2n}^{[k]} = 0,$$

woraus durch Einsetzen folgt, daß

$$\omega_i^{(k)}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{\mathfrak{T}} \frac{d\sigma_{ik}(-\mu)}{(\sqrt{\mu})^{2n}} \frac{t^{2n}}{(2n)!} = \int_{\mathfrak{S}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \left(\frac{t}{\sqrt{-\mu}}\right)^{2n} d\sigma_{ik}(\mu),$$

$$\omega_i^{[k]}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{\mathfrak{T}} \frac{d\sigma_{ik}(-\mu)}{(\sqrt{\mu})^{2n}} \frac{t^{2n+1}}{(2n+1)!} = \int_{\mathfrak{S}} \sqrt{-\mu} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \left(\frac{t}{\sqrt{-\mu}}\right)^{2n+1} d\sigma_{ik}(\mu),$$

da die Integration gliedweise vorgenommen werden darf. Denn $\mathfrak{T}$ liegt wegen der Beschränktheit von $\| a_{ik} \|$ in positiver Entfernung von $\mu = 0$ und andererseits ist $\mathfrak{T}$ nach Voraussetzung ganz im Endlichen gelegen (dies ist der einzige Punkt, wo wir diese Voraussetzung verwerten, sie läßt sich also mit anderen ersetzen; vgl. übrigens unten). Damit ist (5) bewiesen. — Endlich ist nach (6) jedes C_{in} eine Linearform der zugehörigen c_{k0} und c_{k1} und man hatte $| C_{in} | \leqq 1$, gleichmäßig auf der Mannigfaltigkeit (1). Mithin ist C_{in}, also wegen (7), (8) bei festem t auch

$x_i(t)$, vollstetig auf dieser Mannigfaltigkeit, woraus (4) folgt, da offenbar

$$x_i(t) = \sum_{\nu=-N}^{+N} [c_{\nu_0}\, \bar{\omega}_i^{(\nu)}(t) + c_{\nu_1}\, \bar{\omega}_i^{[\nu]}(t)],$$

falls

$$x_i(0) = c_{i0}, \quad \dot{x}_i(0) = c_{i1} \quad \text{für} \quad |i| \leqq N;$$
$$x_i(0) = \dot{x}_i(0) = 0 \quad \text{für} \quad |i| > N.$$

Unsere weitere Voraussetzung, daß das Spektrum ganz im Endlichen gelegen ist, kann z. B. dadurch ersetzt werden, daß man fordert, daß die Matrix eine Laurentsche sei (diese Voraussetzung ist in der Gittertheorie erfüllt), d. h. daß es eine Zahlenfolge $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \ldots$ gebe derart, daß $a_{ik} = \alpha_{|i-k|}$. Dann sind nämlich die α im wesentlichen die Fourierkoeffizienten einer auf dem Intervall $-\pi < v < \pi$ erklärten beschränkten geraden Funktion $f(v)$ (und umgekehrt) und die zu den $\bar{\omega}$ gehörenden C können aus $f(v)$ durch wiederholte Integration[1]) auf $-\pi < v < \pi$ gewonnen werden (das erste Glied dieser Kette findet man bei Riesz, a. a. O., S. 173, die übrigen ergeben sich vermittelst einer vollständigen Induktion). Folglich sind die C_{i_n} also wegen $c_{i_n} = \frac{C_{i_n}}{n!}$ auch die $\omega_i(t)$ vollstetige Funktionale von $f(v)$. Indem man also die Matrix $\|a_{|i-k|}\|$ mit einer solchen Matrizenfolge $\{\|a^{(l)}_{|i-k|}\|\}$ approximiert, die für $l \longrightarrow +\infty$ in $\|a_{|i-k|}\|$ übergeht, derart, daß falls $f_l(v)$ zu $\|a^{(l)}_{|i-k|}\|$ gehört, $f_l(v)$ im Mittel nach $f(v)$ konvergiert ($l \longrightarrow +\infty$) und daß das Spektrum von $f_l(v)$ bei festem l ganz im Endlichen gelegen ist, so erhält man die zu $\|a_{ik}\|$ gehörigen Normalfunktionen, deren Existenz nach den obigen feststeht, als Grenzwerte der zu $\|a^{(l)}_{ik}\|$ gehörigen; ein Teil des Bereiches $\mathfrak{S}_l$, auf welchem die Integration in (5) auszubreiten ist, rückt dabei für $l \longrightarrow +\infty$ ins Unendliche. — Es bleibt sogar die Integraldarstellung (5) auch für $l = +\infty$ bestehen, nur ist dabei das Integral uneigentlich, da $\mathfrak{S}$ nicht endlich ist; freilich liegt $\mathfrak{S}$ auch jetzt in einer positiven Entfernung von $\mu = 0$.[2])

1) Unter gewissen Voraussetzungen könnte man diesen Umstand zur Gewinnung von asymptotischen Entwicklungen verwerten.

2) Es sei übrigens erwähnt, daß diese ganze Schwierigkeit auch im nicht-Laurentschen Falle bloß durch die Hilbertsche Normierung des Spektralzeigers bedingt ist.

Ich habe diese Untersuchung in der Hoffnung aufgenommen, daß es möglich sein wird, die kleinen freien Schwingungen der zyklischen Gitter beherrschen zu können. Man pflegt sich damit zu begnügen[1]), daß man gewisse zu $t = 0$ gehörige Potentialausdrucke vermittelst von Γ- bzw. ϑ-Formeln transformiert bzw. in einem Poissonschen Sinne[2]) summiert für $t = 0$, und fragt nicht danach, ob sich eine Bewegung für $t \neq 0$ herausbilden kann und wenn ja, wie die Lösung lautet. Es ist die Ansicht verbreitet, daß die Hilbert-Hellinger-Toeplitzsche algebraische Theorie als die analytische Grundlage der Theorie von diesen unendlichen Differentialsystemen zu betrachten ist.[3]) Wären die gittertheoretischen Matrizen beschränkt, so könnten wir unsere Resultate unmittelbar anwenden. Eine kurze Betrachtung zeigt, daß sie, wenigstens in den einfachsten Fällen, nicht beschränkt sind.

Betrachten wir eine statische neutrale Punktreihe[4]) mit der Periode zwei; die Kraft ist logarithmisch, also ist nach Symmetrisierung

$$a_{ik} = \frac{(-1)^{|i-k|}}{|i-k|},$$

folglich (eindimensional) Laurentisch. Folglich könnte $\| a_{ik} \|$ nur dann beschränkt sein, falls die Fourierreihe

$$\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}{}' \frac{(-1)^{|\nu|}}{|\nu|} e^{\nu v \sqrt{-1}} = \log \frac{1}{4 \sin^2 \frac{v}{2}}$$

beschränkt wäre (vgl. Toeplitz, a. a. O.), was nicht der Fall ist. In zwei Dimensionen ist das Potential entweder logarithmisch oder Newtonsch, in drei Dimensionen Newtonsch; es bleibe dahingestellt, ob die Nichtbeschränktheit bloß durch die einfache Struktur der Zelle bedingt ist.

Es läßt sich freilich a priori nicht behaupten, daß unsere Resultate dennoch nicht zum Ziele führen können, indem man die nichtbeschränkte Matrix mit beschränkten approximiert

1) Vgl. z. B. P. Ewald, Ann. d. Phys. 64. S. 253. 1916; weitere Literatur bei M. Born, a. a. O. S. 714ff.

2) Vgl. H. Burkhardt, Enz. d. math. Wiss. Bd. II. 1. S. 1337 bis 1342.

3) M. Born, a. a. O. S. 593—596.

4) Vgl. M. Born, a. a. O. S. 718—721.

(u. b., die Nichtbeschränktheit besagt, daß das Spektrum bis an den Punkt $\mu = 0$ reicht; vgl. in diesem Zusammenhang (5) und die zitierte Stelle bei Hellinger). Man kann sogar, das Summationsprinzip der divergenten Reihen mit der Auflösung eines Differentialsystems verwebend, den Begriff der Lösung eines Systems per definitionem erweitern (falls nur dabei gewisse Permanenzbedingungen erfüllt sind). Man ersetzte z. B. die obige Reihe mit ihrer Abelschen Summierende:

$$\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}{}' \frac{(-\varrho)^{|\nu|}}{\nu} e^{\nu v\sqrt{-1}} = \log \frac{1}{1 - 2\varrho\cos v + \varrho^2}, \quad 0 < \varrho < 1,$$

in welche sie für $\varrho = 1$ übergeht. Ist

$$a_{ik} = \frac{(-\varrho)^{|i-k|}}{|i-k|}, \quad 0 < \varrho < 1,$$

so können wir nach unseren Resultaten die Funktionen $\omega(t; \varrho)$ bestimmen; wegen der Laurentität finden sich die erwähnten Vereinfachungen statt. Man kann sich nun verabreden, z. B. die Grenzwerte $\lim_{\varrho \to 1} \omega(t; \varrho)$, falls sie existieren, als die zu

$$\left\| \frac{(-1)^{|i-k|}}{|i-k|} \right\|$$

gehörigen Grundschwingungen zu betrachten, unabhängig davon, ob diese Funktionen in das eigentliche Differentialsystem eingesetzt werden können oder nicht. Auf die explizite Untersuchung dieses Prinzips soll auf einer anderen Stelle eingegangen werden.

Zusatz bei der Korrektur (23. August 1926)

Es sei noch erwähnt, inwiefern die Benennung Eigenschwingung im Titel sich als berechtigt erweist, da man ja überhaupt von Eigenschwingungen nur im Falle von homogenen Randbedingungen spricht. Bei einem unendlichen Gitter ist, wegen seines physikalischen Sinnes, in seinem Verhalten im räumlichen Unendlichen der Ersatz der Randbedingung zu erblicken. Die (der Gespanntheit der Saite bzw. der Membran entsprechende) Homogenität der Randbedingung besagt hier

also, daß die im Unendlichen gelegenen Partikel sich beständig in einer Gleichgewichtslage befinden, genauer, daß $\lim_{(i)=\infty} x_i(t) \equiv 0$, und diese Bedingung ist bei unseren ursprünglichen Annahmen wegen $\sum_i [x_i(t)]^2 < +\infty$ von selbst erfüllt, so daß in diesem Sinne *jede* erlaubte Schwingung eine Eigenschwingung ist. Zwar spricht man dennoch von einem Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen, man versteht aber darunter im wesentlichen das Toeplitzsche Trägheitsgesetz (mit Nichtberücksichtigung der mehrfachen Bedecktheit des Spektrums).

(Eingegangen 28. Juli 1926)

4. Über den Nachweis monomolekularer Ionen in Luft und das Bestehen von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekül; von Wilhelm Busse

Die Beweglichkeiten der Ionen in Gasen und Dämpfen zeigen überwiegend Größen an, die aus einer größeren Zahl von Molekülen bestehen. In den inaktiven Gasen haben die Beweglichkeiten der negativen Ionen vielfach sehr hohe Werte, bedingt durch teilweise freie Elektronen. In Luft vollzieht sich die Anlagerung der Elektronen relativ schnell, so daß auch die negativen Ionen Molekülhaufen bilden. Die Beweglichkeit beträgt vielfach im Mittel 1,37 cm für das positive, 1,89 cm für das negative Ion. *Diese Werte darf man aber kaum als bevorzugt ansehen*[1]); mit wachsendem Alter nehmen sie ab; nach 10 sec. sind solche bis zu 0,27 cm für positive und negative Größen vorhanden.

Auffallenderweise gelang es bisher nicht, in Luft von Zimmertemperatur monomolekulare Ionen nachzuweisen.[2]) Die

1) Im folgenden bedienen wir uns der Abkürzung „cm" statt „cm/sec pro Volt/cm", die Beweglichkeit des positiven bzw. negativen Ions wird vielfach mit w_+ bzw. w_- abgekürzt. Nach allem bisher Bekannten ist die Annahme nicht genügend gesichert, daß die in Luft vielfach gefundenen Werte der Beweglichkeit, deren mittlere Werte oben angegeben sind, besonders stationäre Zustände bedeuten, wie man nach einem Berichte von K. Przibram (Handbuch der Physik von Geiger und Scheel 22, 1926) annehmen möchte. Die vorwiegend bisher gefundenen, zwischen 1,2—1,6 cm für positive Ionen und 1,7—2,2 cm für negative Ionen veränderlichen Werte sind nicht etwa Abweichungen von einem gemeinsamen Mittelwert, vielmehr sind sie vielfach ihrerseits Mittelwerte eines engeren oder weiteren Bereichs (vgl. die vom Verf. kürzlich in diesen Annalen mitgeteilten Werte). *Feuchtigkeit* und *Alter* bestimmen die momentan vorhandene Beweglichkeit. Den Endzustand, den die Ionengröße erreichen kann, stellen obige Werte jedenfalls nicht dar.

2) Nach P. Philipps nimmt mit steigender Temperatur die Beweglichkeit zu, einem Endwert von 2,3 cm/sec pro Volt/cm, bezogen auf normale Dichte, sich nähernd. Nach H. A. Erikson findet geringe Abnahme statt. Monomolekulare Ionen sind bisher bei hoher Temperatur nicht aufgefunden. In Betracht der Resultate vorl. Arbeit ist eher Zu- als Abnahme der Beweglichkeit bei höheren Temperaturen zu erwarten.

Frage, ob sie überhaupt existenzfähig sind und ob die angelagerten Moleküle der Luft oder dem Wasserdampf entstammen, schien noch nicht geklärt.[1]) Die Tatsache, daß in stark übersättigter Luft die Beweglichkeiten nur wenig kleiner ausfallen als in Luft von gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt mit Radien von ungefähr 10^{-7} cm[2]), deutet eher auf Komplexbildung mit Gasmolekülen hin. Es liegen aber auch Hinweise vor, welche für Beteiligung des Wasserdampfes sprechen. Schon Zeleny beobachtete[3]), daß bei starker Trocknung die Beweglichkeit zunahm. Besonders deutlich haben dies kürzlich Tyndall und Grindley[4]) nachgewiesen. Sie fanden veränderliche Beweglichkeit des negativen Ions von 1,6 cm in gesättigtem Wasserdampf auf 2,1 cm bei Trocknung mit P_2O_5; Becker gibt als maximalen Wert 5,9 cm bei Trocknung mit P_2O_5 und CO_2 an.[5]) Demnach ist zu vermuten, daß es sich um Anlagerung von Wassermolekülen handelt. Tyndall und Grindley halten allerdings für möglich, daß die beobachtete Veränderlichkeit in ihren Versuchen durch Änderung der Dielektrizitätskonstante des Mediums durch den Wasserdampf erzeugt sei. Aus den folgenden Messungen aber geht hervor, daß sich deutliche Abnahme der Beweglichkeit mit wachsendem Alter auch in stark getrockneter Luft verfolgen läßt; teilweise nimmt sogar die Beweglichkeit zu mit der Feuchtigkeit, aber bei abnehmendem Alter. Eine Veränderlichkeit der Beweglichkeit mit dem Alter wäre überhaupt unverständlich, wenn nur dielektrische Beeinflussung vorläge.[6])

Demnach stand bisher die Entscheidung, ob tatsächlich Wasserdampfmoleküle angelagert werden, aus. *Im folgenden wird über Versuche berichtet, die die Existenz monomolekularer Ionen nachweisen, wenn die Luft so weit irgend möglich von Wasserdampfspuren befreit ist.*

---

1) Wir gehen von der Auffassung über die Ionengröße aus, wie sie durch Lenards Formeln festgelegt ist. Die volle Berechtigung dazu wird das Folgende lehren.

2) Lenard und Ramsauer, Heid. Akad. 16. S. 9. 1911; A. Becker, Ann. d. Phys. 36. S. 209. 1911.

3) J. Zeleny, Phil. Trans. A. 195. S. 1932. 1900.

4) A. M. Tyndall u. G. C. Grindley, Proc. Roy. Soc. A. 110. 1926.

5) A. Becker, a. a. O.

6) Nach Landolt-Börnstein beträgt die Dielektrizitätskonstante für Wasserdampf bei 145° C und 1 At. 1,0070; sie ist also belanglos.

Die Messung der Ionenbeweglichkeit erfolgt mit der bekannten *Strömungsmethode im Zylinderkondensator*. Die intensiv getrocknete Luft wird kurz vor Eintritt in den Zylinderkondensator ionisiert, die Entladung erfolgt an dem mit dem Elektrometer verbundenen Innenstab. Die Dimensionen des benutzten Kondensators waren folgende: Länge des Innenstabes 3 cm, sein Durchmesser 1 mm, Innendurchmesser des Außenzylinders 20 mm. Das Kontaktpotential des Innenstabes gegenüber dem geerdeten Zylinder betrug + 0,18 Volt, die Empfindlichkeit des Binantelektrometers $2 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil, die Kapazität des Systems 120 cm. Die einer Druckbombe entnommene Luft wurde getrocknet mit $CaCl_2$ und P_2O_5 und gefiltert in geglühtem

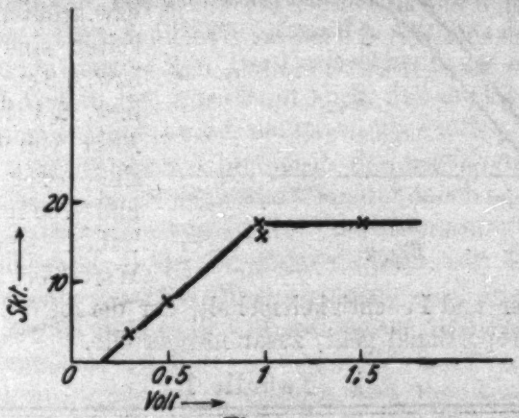


Fig. 1

Asbestfilter, weiter durchstrich sie drei mit flüssiger Luft gekühlte Glasspiralen.

Die Ionisierung erfolgte mit einem mittels Thoriumpräparat aktivierten Al-Blech von 1 qcm Fläche, das 9 cm vom Kondensator entfernt angebracht wurde, so daß keine Ionisierung im Felde des Kondensators stattfand. Sie war während einer Meßreihe konstant. Die beförderte Luftmenge betrug 7 bis 50 ccm/sec.

Wichtig ist die *Kenntnis der Beträge von Diffusion und Rekombination* während der Entladung im Kondensator. Sie entstellen leicht den Kurvenlauf, die Bestimmung der größten vorhandenen Beweglichkeit kann dadurch sehr erschwert werden; denn es ist dazu die Ermittlung derjenigen Spannung erforderlich, bis zu der die Stromspannungskurve geradlinig ansteigt. Im vorliegenden Falle waren Diffusion wie Rekombination bei

einer Ionenkonzentration von 10^5/ccm unmerklich. Das geht aus der in Fig. 1 enthaltenen Kurve hervor, welche einheitliche Größe der positiven Ionen anzeigt.[1]) Der in diesem Fall theoretisch geforderte lineare Anstieg wird durch die gemessene Kurve wiedergegeben. Der eckige Knick bei Sättigung beweist das Fehlen von merklicher Diffusion und Rekombination.

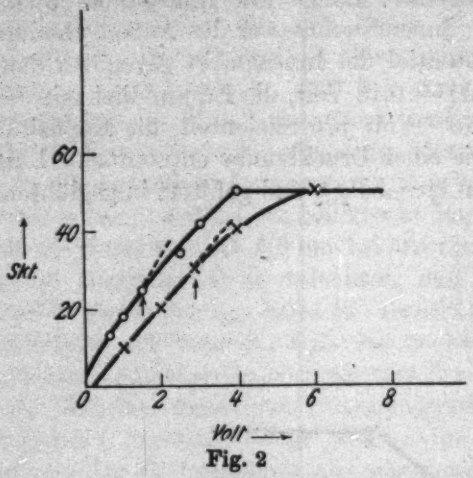


Fig. 2

Die Kurven der Fig. 2 zeigen somit die vorhandene Größenverteilung an. Die kleinsten bzw. größten Beweglichkeiten sind $w_- = 1{,}82$ bzw. 4,8 cm, $w_+ = 1{,}22$ bzw. 2,4 cm bei dem Alter von 0,5 sec, sie sind bezogen auf 0° C und 760 mm Hg. In Tab. 1 sind mehrere Werte bei verschiedenem Alter und Feuchtigkeitsgehalt, der der beförderten Luftmenge proportional geht, zusammengestellt.

Tabelle 1

Feuchtigkeit (Luftmenge in cm³/sec)	Alter der Ionen (sec)	Beweglichkeit (cm/sec pro Volt/cm)	Radius $R \cdot 10^8$ cm	Zahl der angelagerten H_2O-Moleküle
7	4	pos. 2,07	5,0	15
14	2	neg. } 2,50	4,6	11
		pos. }		
50	0,5	neg. 1,82	5,3	17
		bis 4,80	3,0	3
		pos. 1,22	6,0	26
		bis 2,40	4,7	11

1) Im folgenden ist positive Ladung mit ×, negative Ladung mit ⊙ bezeichnet. Ein Widerspruch gegenüber den bei derselben Konzentration erhaltenen, stärker gekrümmten Kurven von Becker (a. a. O.) liegt nicht vor; es ist zu beachten, daß das Alter der Ionen infolge des beträchtlichen Gasvolumens, das gleichzeitig ionisiert wurde, von etwa 800 cm³ sehr unterschiedlich war und infolgedessen auch die im Kondensator vorhandenen Beweglichkeiten; im Vorliegenden beträgt das Ionisationsvolumen wenige ccm.

Die Ionenradien sind nach Lenards Formeln[1]) berechnet. Bei dem Alter von 2 und 4 sec sind die Beweglichkeiten wenig verschieden. Dagegen überwiegt die größte Beweglichkeit der negativen Ionen von 4,80 cm bei dem Alter von 0,5 sec diejenige der positiven von 2,50 cm bedeutend. Ferner bestätigt sich der Einfluß des Wasserdampfes. Bei stärkster Trocknung (Luftmenge 7 ccm/sec) ist noch nach 4 sec $w_+ = 2{,}07$ cm, wie Tyndall und Grindley nach 0,1 sec fanden, während bei Zunahme der Feuchtigkeit auf mehr als das Dreifache, jedoch bei kürzerem Alter (0,5 sec) die Beweglichkeit des positiven Ions annähernd dieselbe geblieben ist, die des negativen Ions fast das Doppelte beträgt. Ein großer Teil der Ionen (vgl. Fig. 2) ist deutlich weniger beweglich, so betragen die maximalen Radien schon $6 \cdot 10^{-8}$ cm gegenüber 4,6 bzw. $5 \cdot 10^{-8}$ cm bei bedeutend höherem Alter. Der Unterschied in der Sättigung bei 4 bzw. 6 Volt in Fig. 2 bestätigt auch, daß die Größen der positiven Ionen anfangs die der negativen übertreffen, während bei hohem Alter geringes Überwiegen der negativen Größen vermutet wird.[2]) Die Beweglichkeit nimmt dabei bis 0,27 cm ab, entsprechend Radien von $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ bei Filterung mit Asbest und CO_2-Kühlspirale.[3]) In der letzten Spalte von Tab. 1 ist die Zahl der angelagerten Wassermoleküle angegeben. Die Größen mit Radien von $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ cm würden aus rund 500 Wassermolekülen bestehen.

Die obigen Ergebnisse bestätigen also den Einfluß des Wasserdampfgehaltes auf die Beweglichkeiten; bei Verkürzung des Alters und weiter gesteigerter Trocknung sind danach solche, die monomolekularen Größen entsprechen, zu erwarten, wie wir im folgenden zeigen.

Die Anordnung für einwandfreie Messung erfordert ein gut begrenztes Kraftfeld, einen Luftstrom ohne Wirbelbildung mit gleichmäßiger Verteilung der Geschwindigkeit über den Querschnitt, kurzes Alter der Ionen und zeitlich und räumlich kon-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**. S. 329. 1920; **61**. S. 665. 1920.

2) Es deuten darauf besonders Messungen der Expansionsgrenzen an übersättigtem Wasserdampf hin; vgl. L. Andrén, Ann. d. Phys. **52**. S. 1. 1917. Die Unterschiede im Prozeß der Anlagerung bei beiden Ionenarten sind noch nicht als geklärt zu betrachten; es wird das erst möglich sein, wenn weiteres gründliches Beobachtungsmaterial vorliegt.

3) Vgl. die vom Verf. in diesen Annalen kürzlich mitgeteilten Messungen.

stante Ionenkonzentration. Näheres über Feldverteilung F ist aus Fig. 3 ersichtlich. Die Länge des Innenstabes l beträgt, wie oben, 3 cm, äußerer Radius 10 mm, innerer Radius 0,5 mm. Sämtliche Teile bestehen aus Messing. Die Spannung V wird außen angelegt, die Innenelektrode, mit Bernstein B isoliert, führt zum Elektrometer. Der Außenzylinder wird durch Hartgummi H isoliert, der Abstand d' des Feldes vom Ionisierungsraum J beträgt 1,5 cm, die Verbindung erfolgt durch ein Glimmerblatt G, darüber zur Versteifung Celluloid C, zur Dichtung dient Gummiband Bd. Ein Bleiring Pb dient zum Abschirmen der γ-Strahlung des Präparats, der Schlitz zwischen Bleiring und Messing wurde ebenfalls mit Gummiband Bd gedichtet. Das Übergreifen von Kraftlinien vom geladenen Zy-

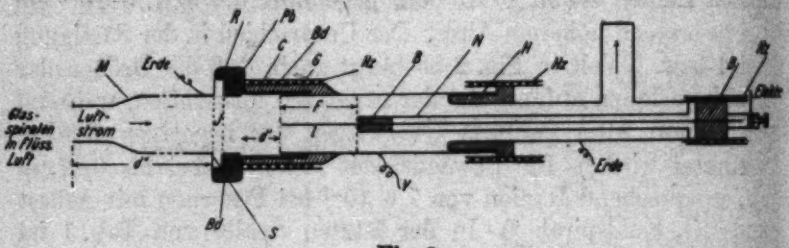


Fig. 3

linder zum Ionisationsraum J ist so vermieden, ebenso ist das Feld geradlinig begrenzt. Die geringe Verzerrung des Kraftfeldes durch das Vorstehen des Rohres N am Feldende erwies sich als unbeträchtlich. Messung mit einem konisch zulaufenden Rohr ergab keine Änderung der Beweglichkeit. — Der Luftstrom mit einer Geschwindigkeit von 16 cm/sec tritt nach Verlassen der Kühlung durch das Rohr M (Durchmesser 2 cm) ein und wird bei J ionisiert. Dazu dient ein mit Thorium aktivierter Messingring R von 2,5 mm Breite und dem Innendurchmesser von 30 mm, der in einem Schlitz S von 6 mm Tiefe und 3 mm Breite eingelegt ist. Es wird so vorwiegend das zwischen dem Schlitz befindliche Volumen ionisiert mit geringer Streuung nach beiden Seiten gleichmäßig über den Querschnitt. Der Anteil der γ-Strahlung an der Ionisierung war verschwindend gering, bei ruhender Luft fand während der benutzten Meßzeit keine Aufladung statt. — Der Abstand d'' des Ionisationsraumes von den Glasspiralen in flüssiger Luft beträgt 11 cm. Zum Schutz gegen feuchten Beschlag auf dem

Kondensator infolge der Abkühlung der Luft auf $-20°$ C wurden die isolierenden Teile mit elektrischer Heizung *Hz* (Konstantandraht, 1 Amp.) versehen, die den Kondensator auf Zimmertemperatur hielt. Auf dem Messingrohr *M* bildete sich dichter Schneebelag. — Die Trocknung erfolgte in vier mit flüssiger Luft gekühlten Glasspiralen (Rohrdurchmesser 1 cm, gesamte Länge in flüssiger Luft 480 cm). Die Elektrometerempfindlichkeit betrug $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil, die gesamte Kapazität 120 cm, die Spannung des Kondensators betrug bis 3 Volt und wurde auf $^1/_{400}$ Volt genau eingestellt.[1])

Die in Fig. 4 enthaltene Kurve mit linearem Anstieg zeigt, daß die Ionenkonzentration bei Eintritt ins Feld genügend gleichmäßig war. Wie oben erklärt, sind Diffusion und Rekombination bei einer Ionenkonzentration von 10^5/ccm und

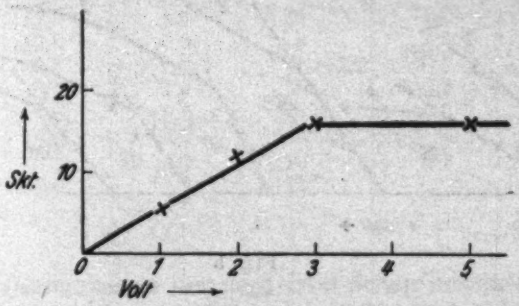


Fig. 4

Entladungsdauer von 1,5 sec unmerklich. Im folgenden betrug die Konzentration $6 \cdot 10^4$/ccm, der Aufenthalt im Kondensator 0,5 sec. *Der erhaltene Kurvenlauf ist demnach durch Diffusion und Rekombination in keiner Weise entstellt*, wie auch aus dem eckigen Knick in Fig. 4 hervorgeht.

Die Luftgeschwindigkeit von 16 cm/sec wurde mit dem Rotamesser genau konstant gehalten (beförderte Luftmenge = 50 ccm/sec).

Das anfangs vorhandene Kontaktpotential verschwand nach Schmirgeln des Innenstabs.[2]) Die Dauer der Aufladung betrug 20 sec und wurde auf $^1/_5$ sec genau gemessen. — Die Ionisation blieb während einer Meßreihe genügend konstant.

1) Der Einfluß der Raumladung auf die Feldstärke liegt innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

2) Vgl. auch A. Becker, a. a. O.

Die Aufladung des Innenstabes (maximal 0,05 Volt) ist in folgenden Kurven berücksichtigt.

Die Änderung des Trocknungsgrades bei Kühlung mit flüssiger Luft läßt sich an den Kurven in Fig. 5 leicht verfolgen, sowohl die allmähliche Zunahme der Trocknung nach Einsetzen der Kühlung, wie die Abnahme bei Verbrauch der flüssigen Luft. *Die Kurven fallen allgemein auf durch den außerordentlich scharfen Knick, bis zu dem geradliniger Anstieg erfolgt.*[1])

Bei der zugehörigen Spannung, die in Fig. 5 mit angegeben ist, wird gerade die kleinste vorhandene Ionengröße vollständig entladen. Die Messungen erstrecken sich vorzugsweise auf positive Ionen, weil deren Beweglichkeit höchstens mono-

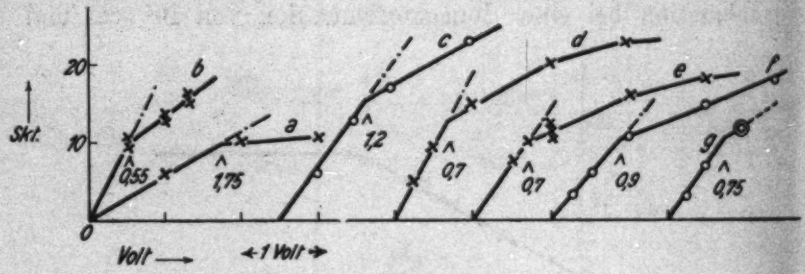


Fig. 5

molekulare Ionen anzeigen kann und somit auch ihre Existenzfähigkeit; die negative Beweglichkeit ist wegen des Mitspielens freier Elektronen nicht immer sicher zu deuten. Das Ionenalter beträgt im Mittel $^1/_5$ sec und weniger.

Die verschiedene Höhe der Aufladung bei gleicher Spannung am Kondensator wird durch allmähliche Abnahme der Intensität des radioaktiven Belags im Verlaufe der 2—3 Stunden dauernden Messungen verursacht. So wurde Kurve *c* anfangs gemessen, während Kurve *a* zum Schluß erhalten wurde.

Der Knick bei 1,75 Volt (Kurve *a*) wurde ohne Kühlung mit flüssiger Luft erhalten, entsprechend $w_+ = 4{,}5$ cm, bei

1) Der hier vorhandene Knick zeigt nicht etwa eine Ionengruppe an, wie sie in der kürzlich erschienenen Annalenarbeit des Verf.'s behandelt werden. Im Vorliegenden ist der dort ausgeschlossene Fall verwirklicht, daß nämlich ein Knick zustande kommt, wenn zwei Ionengrößen nur um einzelne Moleküle, möglicherweise um ein Molekül verschieden sind.

Trocknung mit P_2O_5.[1]) *Wurden die Spiralen in flüssige Luft getaucht, so sank der Knick bald unter 1 Volt.* Anfangs wurden die negativen Ionen bei 1,2 Volt entladen ($w_- = 6{,}7$ cm). Mit zunehmender Trocknung sank die Spannung auf 0,9, 0,7 bis 0,55 Volt, entsprechend den Beweglichkeiten von 9, 11,5 und 14,4 cm. Die Schwankung der Beobachtungen beträgt maximal ± 7 Proz., in erster Linie bedingt durch Änderung des Trocknungsgrades im Verlaufe einer Meßreihe, wie aus den in Tab. 2 enthaltenen Messungen hervorgeht.

Tabelle 2

Kurve *b*		Kurve *d*		Kurve *e*	
Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.
1,0	13,5	1,0	10	1,0	15
1,0	13,5	0,5	8	2,0	20
0,5	9,5	1,0	11	0,5	9
0,5	9,5	2,0	16	0,2	5
1,0	14,0	0,5	8	3,0	23
1,3	16,0	0,5	8		
1,3	16,0	0,7	10		
0,5	10,0	1,0	12		
		3,0	18		
		1,0	11,5		

Die Beweglichkeiten der negativen Ionen betragen: 6,7, 9 und 15 cm (letztere nach Kurve *g* mit 70 ccm/sec beförderte Luftmenge). Kurve *g* wurde im Anschluß an Kurve *b* bei stärkster Trocknung gemessen; die negative Beweglichkeit ist gleich der positiven. Freie Elektronen sind also nicht mehr vorhanden. Es ist dies mit Rücksicht auf den stark elektronegativen Charakter des Sauerstoffes wohl verständlich.

---

1) Der bei Trocknung mit P_2O_5 gefundene Wert von 4,5 cm übertrifft erheblich den von Tyndall und Grindley ermittelten Mittelwert von 2,1 cm und den maximalen aus ihren Daten berechenbaren Wert von 3 cm. Es ist aber zweifelhaft, ob die Trocknung so intensiv war wie im vorliegenden Falle. Das betreffende Gefäß war nach Angaben von Tyndall und Grindley durch enge Kanäle zum Ausgleich von Schwankungen des Luftdrucks mit der Außenluft verbunden, durch die zweifellos erhebliche Mengen Feuchtigkeit in den Trockenraum gelangen mußten. Dafür spricht auch der geringe Unterschied der maximalen Beweglichkeit in trockener Luft und in Luft von 1,8 mm Dampfdruck, entsprechend einer Feuchtigkeit, die mehr als das 200fache von der bei Trocknung hätte betragen müssen.

Die obigen hohen Beweglichkeiten sind zweifellos auf monomolekulare Ionen zurückzuführen; denn man erhält bei Benutzung von Lenards Formeln bei einem Radius von $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm für das Sauerstoffmolekül die Beweglichkeit von $12{,}5 \pm 0{,}5$ cm; bei Annahme eines Radius von $1{,}25 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt sie $14 \pm 0{,}5$ cm bei 0^0 C und 760 mm Hg. Die mittlere, größte Beweglichkeit war zu 14,4 cm gefunden, als äußerste Grenzen würde man 15,8 und 13,2 cm angeben können; ebenso kann der Wert von 11,5 cm zwischen 12,1 bis 10,5 variieren.

Es geht also unzweifelhaft aus den erhaltenen Daten hervor, daß es sich um einzelne geladene Moleküle handelt; möglich, daß der Wert von 11,5 cm Anlagerung eines Wassermoleküls auf einem Teil des im Kondensator zurückgelegten Weges anzeigt. Die Werte von 9 und 6,7 cm mit Radien $= 2 \cdot 10^{-8}$ und $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm sprechen für Anlagerung erst im Lauf der Entladung im Kondensator, bei 9 cm wäre ein Molekül kurz vor Erreichen der Elektrode angelagert, bei 6,7 cm 2 Moleküle.

Es sei noch bemerkt, daß auch neutrale Dampfkomplexe von den Größen der normalen Ionen in Gasen vorhanden sind, wie sie von Andrén[1]) bei Wasser, Äthylalkohol und Benzol nachgewiesen. In feuchter Luft nähert sich ihre Konzentration einem oberen Grenzwert von 10^5/ccm. In trockener Luft (P_2O_5) ist ihre Zahl so gering, daß sie zur Anlagerung an die Ionen nicht in Betracht kommen; dieser Vorgang vollzieht sich vielmehr, wie oben experimentell gezeigt, durch nacheinander folgende Bindung einzelner Dampfmoleküle; möglich, daß die beobachtete geringe Größenzunahme in sehr feuchter Luft unter Mitwirkung der neutralen Komplexe zustandekommt.

Auf die naheliegende Analogie zu der schwer zu deutenden Hydratation der Ionen in Elektrolyten sei an dieser Stelle nur aufmerksam gemacht. Der vorliegende Fall aber zeigt deutlich — das sei besonders betont —, daß ein Ion bestrebt ist, sich mit einer Hülle von Wassermolekülen im rein mechanischen Sinne zu umgeben. Diese Tatsache verdient Beachtung bei Betrachtung der in Elektrolyten vorliegenden Verhältnisse.

Der Befund, daß die *Beweglichkeiten artfremder Ionen* mit denen des Gases, in dem sie sich bewegen, übereinstimmen, wird nun verständlich, da der Querschnitt des Ions in erster

1) L. Andrén, a. a. O

Linie maßgebend ist für die Beweglichkeit. So fand A. Blanc[1]), daß ein in CO_2 erzeugtes Ion in Luft die Beweglichkeit von Luftionen annimmt; ebenso ist nach H. W. Schmidt[2]) und J. Franck und L. Meitner[3]) die Beweglichkeit radioaktiver Ionen identisch mit derjenigen von Ionen des umgebenden Gases. Dasselbe fanden G. C. Grindley und A. M. Tyndall[4]) bei Ionen, die in H_2, NH_3, CO_2, Äther und Chloroform erzeugt wurden. Alles erklärt sich einfach dadurch, daß der Ionenradius in erster Linie bestimmt ist durch die Zahl angelagerter Dampfmoleküle, ein Vorgang, der weitgehend unabhängig zu sein scheint von der Natur des umgebenden Gases und des betreffenden Ions; *die freie Ladung ist in erster Linie maßgebend für die Anlagerung.* Ebenso findet sich in Gasgemischen eine mittlere Beweglichkeit[5]), entsprechend dem in die Formel eingehenden Faktor $D \cdot W$, wo im Falle eines Gasgemisches D die mittlere Gasdichte, W die mittlere molekulare Geschwindigkeit bedeuten, wobei Proportionalität zu $\sqrt{M}$ (M = Masse des Gasmoleküls) besteht.[6]) Diese Beziehung ist für positive Ionen exakter gültig als für negative, wenn man gleiches Alter der Ionen und gleichen Feuchtigkeitsgehalt des Gases zugrunde legt. Bei den negativen Ionen überlagert sich der durch die Natur des Gases bestimmte Prozeß der Absorption des Elektrons, so daß hier nur obige Beziehung Gültigkeit erwarten läßt, wenn als gleiches Alter der negativen Ionen dasjenige vom Moment ihrer Bildung an gerechnet wird. Da es aber wahrscheinlich ist, daß diese Bedingungen in den bisher vorliegenden Messungen (vgl. die Tabellen nach Blanc und Wellish in dem zitierten Bericht von Przibram), nur ungefähr erfüllt sind, so ist es begreiflich, daß die nach obiger Formel vergleichend berechnete Beweglichkeit bei verschiedenen Gasen nur rohe Übereinstimmung liefert. Ehe nicht Klarheit herrscht

---

1) A. Blanc, Bull. Soc. Franc. d. Phys. **5**. S. 156. 1908.

2) H. W. Schmidt, Phys. Zeitschr. **9**. S. 184. 1908.

3) J. Franck und L. Meitner, Ber. d. Deutschen Phys. Ges. **13**. S. 671. 1911.

4) G. C. Grindley und A. M. Tyndall, Phil. Mag. **48**. S. 711. 1924.

5) A. Blanc, a. a. O.; E. M. Wellish, Proc. Roy. Soc. A. **82**. S. 500. 1909.

6) Wie schon von W. Kaufmann (Phys. Zeitschr. **1**. S. 22. 1899) als annähernd (wie im folgenden begründet) gültig gefunden wurde.

über den Bildungsmechanismus der Ionen in verschiedenen Gasen, darf man auch von den bestehenden Mischungsformeln [J. J. Thomson[1]), Altberg[2]), Przibram[3])] keine quantitative Gültigkeit erwarten.

Zur Gültigkeit der Beweglichkeitsformeln: Das oben gewonnene Resultat ist in mehrfacher Hinsicht für die verschiedenen vorhandenen Formeln zur Berechnung der Ionenkonstanten von Bedeutung.

Zunächst steht eindeutig fest, daß die normalen Ionen in Luft jedenfalls keine einzelnen Moleküle darstellen. Es lagen schon frühzeitig Hinweise vor, nach denen die normalen Ionen in Luft nicht aus einzelnen Molekülen bestehen, so vor allem die von Becker 1911 gefundenen, mit dem Ionenalter veränderlichen Bereiche der Beweglichkeiten. Diese durch verschiedene Theorien begründete Ansicht erscheint auf Grund des vorliegenden nunmehr gesichert. Ferner hat sich gezeigt, daß der zu wiederholten Malen gefundene Höchstwert der Beweglichkeit im Bereiche der nach Lenards Formel berechneten Beweglichkeit für ein einfach geladenes Sauerstoffmolekül in Luft liegt. Daraus schlossen wir, daß in diesem Falle in Luft wirklich einfache Moleküle vorhanden sind; diese Tatsache ist geeignet, die Gültigkeit der Lenardschen Formeln im Gebiete molekularer Größen erneut zu bestätigen.[4])

Weiter ergibt sich, daß einigen neueren Theorien, die geradezu von der Auffassung ausgehen, daß die normalen Ionen in Luft monomolekular seien und die für monomolekulare Größen Beweglichkeiten angeben, wie sie für die normalen Ionen in verschiedenen Gasen beobachtet sind, weiterhin keine Bedeutung mehr zukommt.[5]) Das gilt besonders für eine Formel von Loeb[6]), die auch ungeeignet ist, weil sie keine Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Radius des Ions ergibt, und ebenso gibt eine Formel von Wellish[7]) völlig abweichende Werte. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden, auch in

1) J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**. S. 375. 1909.
2) W. Altberg, Ann. d. Phys. **37**. S. 849. 1912.
3) K. Przibram, Phys. Zeitschr. **13**. S. 545. 1912.
4) Vgl. auch W. Busse, Ann. d. Phys. **76**. S. 504. 1925.
5) Näheres über die in Betracht kommenden Formeln findet sich auch in dem Bericht von K. Przibram, a. a. O.
6) L. B. Loeb, Phil. Mag. **48**. S. 446. 1924.
7) E. M. Wellish, Phil. Trans. (A.) **209**. S. 249. 1909.

betreff einiger anderer Formeln[1]), deren Korrekturen sich nach obigem ergeben.

Über das Bestehen von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekülen. Im folgenden wird noch eine Frage, die sich bei Betrachtung obiger Formeln aufdrängt, kurz behandelt. Sie betrifft das Bestehen von Fernkräften zwischen dem geladenen Partikel und den neutralen Molekülen des umgebenden Gases.

Die Möglichkeit solcher gegenseitiger elektrischer Beeinflussung hat zuerst Langevin[2]) berücksichtigt. Er macht die Annahme, das Ion wirke auf eine neutrale Molekel wie eine Ladung im Mittelpunkte des Ions auf eine dielektrische Kugel von der Größe der Molekel und setzt die in diesem Fall vorhandene Kraft $= \frac{D-1}{2\pi n} \cdot \frac{e^2}{r^5}$, wo D die Dielektrizitätskonstante des Gases und n die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter bedeuten. Im Falle des Bestehens solcher Kräfte würde die Beweglichkeit des Ions dadurch verlangsamt werden und der Ionenradius würde zu groß ausfallen, wenn sie nicht in der betreffenden Formel berücksichtigt werden. Demgegenüber hat Lenard[3]) die Auffassung vertreten, daß die Annahme solcher Fernkräfte zu verwerfen sei. Er stützt sich dabei auf die Erfahrungen über das Verhalten von Elektronen gegenüber Gasmolekülen, bei denen keine merklichen Fernkräfte auftreten sollen. Man mag mit Recht zweifeln, ob das merkwürdige Verhalten freier Elektronen gegenüber Gasmolekülen, das in der Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Strahlgeschwindigkeit zutage tritt, geeignet ist, über jene Frage zu entscheiden und auch auf geladene Moleküle Anwendung zu finden. *Das Vorliegende aber zeigt durch den Nachweis, daß die Beweglichkeiten des positiven Ions in Luft ganz bedeutend größer ausfallen können, als sie nach den Formeln, die die Fernanziehung berücksichtigen, für einzelne Moleküle betragen, in Bestätigung von Lenards Formeln im Gebiet kleinster Radien besonders deutlich, daß keine Fernkräfte zwischen Ion und Gasmolekül in Betracht kommen.* Man darf es als besonders glücklichen Griff der Lenardschen Theorie bezeichnen, daß sie die Annahme

---

1) J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**. S. 375. 1909; K. Przibram, Phys. Zeitschr. **13**. S. 545. 1912.

2) P. Langevin, Ann. chim. phys. (8) **5**. S. 245. 1905.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**. S. 376. 1919.

von Fernkräften abgelehnt hat. Die Formeln von Loeb und Wellish geben in erster Linie deshalb so ausfallende Werte, weil Fernkräfte nach Langevin vorausgesetzt werden. So setzt Loeb in Langevins Formel von 1905, die ohne Berücksichtigung von Fernkräften nur um 25 Proz. kleinere Werte für einfach geladene Luftmoleküle liefert als Lenards endgültige Formel[1]), einen von J. J. Thomson abgeleiteten Ausdruck[2]) für die Veränderung der freien Weglänge des Ions unter dem Einflusse von Fernkräften mit Benutzung der oben genannten Beziehung Langevins für die wirksame Kraft und findet so z. B. für die Beweglichkeit eines monomolekularen Ions in Luft den Wert 1,12 cm, der, wie aus vorliegendem einwandfrei ersichtlich, einen rund 10fach zu kleinen Wert darstellt und ungefähr 7mal kleiner ausfällt wie nach Langevins ursprünglicher Formel von 1905 ohne Annahme von Fernkräften. Dies zeigt deutlich, daß der Ansatz von J. J. Thomson wie der von Langevin ungeeignet sind zur Darstellung der wirklichen Verhältnisse. Ähnliches gilt für Wellishs Formel, die vor allem durch Einführung von Fernkräften unbrauchbar wird. Wir können es danach als erwiesen betrachten, daß die Einführung von Fernkräften nach dem Vorschlag von Langevin zu völlig falschen Beziehungen unter den Ionenkonstanten führt.

Darauf ist es auch zurückzuführen, daß eine Theorie von Sutherland[3]), welcher Beziehungen zwischen der inneren Reibung des Gases und dem Molekelradius zugrunde legt, erst dann für die normale Beweglichkeit zu monomolekularen Ionen führt, wenn die Reibung des Ions im Gase durch seine elektrische Ladung, was mit dem Bestehen von Fernkräften identisch ist, 8,6mal vergrößert erscheint. Wird die Reibung des Ions gleich dem einer neutralen Molekel gesetzt, was gleichbedeutend ist mit dem Fehlen besonderer Kräfte, so dürfte obige Formel brauchbare Werte für die Ionengröße liefern.

Auch das oben geschilderte Verhalten von Wassermolekülen spricht für das Fehlen besonderer Fernkräfte. Das System Ion—Wassermolekül dürfte in Betracht der hohen Dielektrizitätskonstante, die dem Wasser in flüssigem Zustande zukommt, besonders zu ihrem Nachweis geeignet sein. Wir hatten

1) Vgl. H. F. Mayer, Jahrbuch d. Radioaktivität 18. S. 212. 1921.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 47. S. 342. 1924.
3) W. Sutherland, Phil. Mag. 18. S. 341. 1909; 19. S. 817. 1910.

oben gefunden, daß einzelne Wassermoleküle sich in dauerndem Kontakt mit dem Ion halten. Dies beweist, daß in der Tat zur Vereinigung drängende Kräfte zwischen Ion und Wassermolekül bestehen. Die obere Größe der so entstehenden Komplexe möchten wir als bedingt ansehen durch das Gegeneinanderwirken von Dampfdruck und Zusammenhalt unter dem Einflusse von Ladung und der Neigung der Wassermoleküle zur Komplexbildung überhaupt. Unsere obigen Daten vermögen aber kaum die Auffassung von Fernkräften nach Langevin zu stützen. Man findet nämlich, daß bei Trocknung mit P_2O_5, wobei auf rund $4 \cdot 10^{14}$ Wassermoleküle pro Kubikzentimeter geschätzt wurde, und einer kinetischen Stoßzahl des Ions mit den Wassermolekülen von 10^5 sec, erst jeder etwa 6000ste Stoß zu dauernder Vereinigung des Ions mit einem Wassermolekül führt, da nach $^1/_5$/sec rund 3 Wassermoleküle angelagert sind. Es scheint also, daß *nur bei günstigem Kontakt* dauerndes Festhaften der Molekel an dem Ion stattfindet. Dies deutet eher auf das Bestehen von Kräften hin, die erst bei innigem Kontakt zwischen Ion und Wassermolekül merklich werden und kann als Beleg gegen das Wirken von Kräften in größeren Abständen vom Ion im Einklang mit dem oben begründeten Resultat, daß Fernkräfte nach Langevin im allgemeinen nicht in Betracht kommen, angesehen werden.[1])

Zusammenfassung

1. Es wird der experimentelle Nachweis erbracht, daß die normalen Ionen in Luft durch Anlagerung einzelner Wassermoleküle an die im Moment der Entstehung monomolekularen Ionen zustandekommen. Dadurch wird anschaulich gezeigt, daß ein Ion prinzipiell bestrebt ist, eine Hülle aus Wassermolekülen um sich zu bilden. Dieser Befund dürfte für die Klärung der „Hydratation" der Ionen in Elektrolyten von erheblicher Bedeutung sein.

2. Auf Grund obigen Resultats folgt einfach, daß die Einführung von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekül nach

1) Die unter dem Einflusse der Ladung sich bildenden Radien von 10^{-7} cm der normalen Ionen sprechen nicht gegen obige Auffassung; denn hier kommt die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers voll zur Geltung und es spielen Komplexbildungen mit, wie sie von Andrén (a. a. O.) an ungeladenen Molekülen untersucht wurden.

Langevin in die Beweglichkeitsformeln (Formeln von Loeb und Wellish) zu falschen Beziehungen unter den Ionenkonstanten führt. Andererseits ergibt sich, daß Lenards Formeln, denen die Voraussetzung, daß besondere Fernkräfte nicht anzunehmen seien, zugrunde liegt, sich im Gebiet kleinster Partikelradien gut bewähren. Daraus darf man schließen, daß Fernkräfte zwischen Ion und Gasmolekül im Sinne von Langevin (k/r^5) nicht vorhanden sind.

Das Verhalten der Wassermoleküle gegenüber dem Ion spricht ebenfalls für diese Auffassung und deutet aber weiter auf Kräfte hin, die erst bei kinetischem Kontakt wirksam werden und in besonders günstigen Fällen zu dauernder Vereinigung von Ion und Wassermolekül führen.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule. Juli 1926.

(Eingegangen 31. Juli 1926)

5. *Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik;* *von W. Alexandrow*

(I. Mitteilung: Die Berechnungsmethode der Energiestufen; die Ionisierungsspannung und das Prinzipielle über das Viellinienspektrum.)

Die tiefgehende Entdeckung E. Schrödingers[1]), durch welche die sogenannte „Quantisierung" auf Schwingungsprobleme, also Eigenwertprobleme, in einer „Undulationsmechanik" zurückgeführt wird, hat zunächst mit geringen Abweichungen („halbzahlige" Quantenzahlen!) die meisten Resultate der „klassischen" Quantentheorie ergeben. Es ist nun vom höchsten Interesse, die Undulationsmechanik auf solche Probleme anzuwenden, wo *die klassische Mechanik versagte.* Zu diesen Problemen gehört auch das Problem des Wasserstoffmolekülions, welches auf Grund der klassischen Mechanik von Pauli[2]) und Niessen[3]) gelöst wurde. Der von Pauli berechnete Wert der Ionisierungsspannung des neutralen H_2-Moleküls

$$I_{H_2} = 23{,}7 \text{ Volt}$$

stimmt aber keineswegs mit der Erfahrung überein. Vielmehr ist nach Versuchen von H. D. Smyth[4]) der Wert der Ionisierungsspannung

$$I_{H_2} = 16{,}4 \text{ Volt}$$

nahegelegt. Diese Unstimmigkeit veranlaßte Sommerfeld in der letzten Auflage seines bekannten Buches[5]) zur Wiederholung seiner früheren Bemerkung: „Trotz eines außerordentlichen Maßes an experimenteller und theoretischer Arbeit, die

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. 1926. Hefte 4, 6, 8 und 80. Heft 5. Vgl. auch E. Fues, Ann. d. Phys. 80. 1926. Heft 4.

2) W. Pauli, Ann. d. Phys. 68. S. 177. 1922.

3) K. F. Niessen, Diss. Utrecht 1922.

4) H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. 105. S. 116. 1924.

5) A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien". Vieweg und Sohn, 1924. 4. Auflage. S. 519.

auf diese Frage verwendet wurde, ist sie immer noch nicht recht aufgeklärt". Dieses Versagen der klassischen Mechanik ist um so bedeutsamer, als es nach der Auffassung von Born[1]) *auf ähnliche Ursachen zurückzuführen ist, wie das bekannte Unvermögen der klassischen Mechanik bei der Berechnung der Ionisierungsspannung des Heliums.* In der vorliegenden Arbeit wird nun ein Versuch gemacht, die Schrödingersche Undulationsmechanik auf die Berechnung der Energiestufen und vor allem der Ionisierungsspannung des H_2^+-Ions anzuwenden. *Es ergibt sich aus den erhaltenen Resultaten, daß die Ionisierungsspannung des H_2-Moleküls den von H. D. Smyth gefundenen Wert 16,4 Volt hat,* und zwar folgt dies aus dem Ergebnis, daß die Ionisierungsspannung des H_2^+-Ions gleich der Ionisierungsspannung des H-Atoms ist:

$$I_{H_2^+} = I_H .$$

Die Energiestufe, die der Ionisationsspannung entspricht (also der Normalzustand), *ergibt sich dabei streng und zwingend, ohne irgendwelche Approximation und ohne daß der Kernabstand bestimmt werden muß.* Auf das Eigentümliche dieser Bestimmung möchte ich zunächst das Hauptgewicht legen. Es zeigt sich, daß für den kleinstmöglichen Wert der Azimutalquantenzahl (hier $n_2 = 2$) eine endliche Eigenfunktion, ganz unabhängig vom Wert des Kernabstandes, nur bei einem einzigen Wert des Energieparameters E existieren kann und existiert; dies kommt daher, daß außer den eigentlichen Bestimmungsgleichungen für die Eigenwerte (I) und (II) für die Endlichkeit der Eigenfunktionen noch eine ergänzende Zusatzbedingung (III) nötig ist; der so bestimmte Zustand drängt sich als der Grundzustand auf. Nun muß vielmehr der Kernabstand aus dem so bestimmten Wert von E auf Grund der eigentlichen Bestimmungsgleichungen (I) und (II) ermittelt werden. (Es sind dann noch diskrete Werte möglich; ob nun einer dieser Werte auf Grund des Eigenwertproblems selbst sich besonders auszeichnet oder noch besondere Betrachtungen — wie Stabilitätsbedingungen bei Pauli — nötig sind, diese Frage möchte ich in einer späteren Mitteilung untersuchen.) Für höhere Werte

1) M. Born, „Vorlesungen über Atommechanik". Springer, 1925. S. 281.

der Azimutalquantenzahl ergibt die Zusatzbedingung (III) vom Kernabstand unabhängige Grenzen für E, aus welchen *die bekannte Beziehung des H_2-Viellinienspektrums zu den Balmerlinien* in die Augen springt. Diese Grenzen werden wohl wieder zur Bestimmung der möglichen Werte des Kernabstandes dienen und anderseits eine Auswahl besorgen. (Wenn man die untere Grenze zu dieser Bestimmung benutzt, so ergibt es sich, daß *die Fowler- und die Pickeringserie einen Teil des Viellinienspektrums des H_2^+-Ions* bilden.) Die Untersuchung ist schon deshalb nicht als abgeschlossen zu betrachten, weil die eigentliche Eigenwertbestimmung nur zur Hälfte explizite durchgeführt ist; für die andere Hälfte ist der Existenznachweis der endlichen Eigenfunktionen unter Zusatzbedingung (III) geführt, die eben dann auf die Ionisierungsspannung führt und die Beziehung des Viellinienspektrums zu den *Balmer*linien deutlich erkennen läßt. (Ich habe zwar auch diesen 2. Teil der Rechnung bereits ausgeführt, möchte ihn aber vorderhand, als nicht genügend gesichert, noch nicht mitteilen.) Ich möchte aber glauben, daß die hier aufgedeckten Züge für die Weiterentwicklung der Theorie von Bedeutung sein können, und hoffe in einer II. Mitteilung auch über das hier Fehlende Aufschluß geben zu können.

§ 1. Das Eigenwertproblem, auf welches das Problem der zwei Zentren führt

Ich benutze die Bezeichnungen des Bornschen Buches[1]) und schreibe die Schrödingersche Wellengleichung tensoriell

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\,\frac{\partial\left(\sqrt{g}\,g^{ik}\dfrac{\partial\psi}{\partial q_k}\right)}{\partial q_i}+\frac{8\pi^2}{h^2}(E-V)\psi=0,$$

mit dem Linienelement

$$ds^2=mc^2\left\{(\xi^2-\eta^2)\left(\frac{d\xi^2}{\xi^2-1}+\frac{d\eta^2}{1-\eta^2}\right)+(\xi^2-1)(1-\eta^2)\,d\varphi^2\right\}$$

und

$$V=-\frac{2e^2\xi}{c(\xi^2-\eta^2)}.$$

1) M. Born, a. a. O. S. 277.

Die Wellengleichung hat dann die Gestalt:

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left\{(\xi^2-1)\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right\}+\frac{\partial}{\partial \eta}\left\{(1-\eta^2)\frac{\partial \psi}{\partial \eta}\right\}+\left\{\frac{1}{\xi^2-1}+\frac{1}{1-\eta^2}\right\}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}$$
$$+\frac{8\pi^2 m c^2}{h^2}\left\{E(\xi^2-\eta^2)+\frac{2e^2}{c}\xi\right\}\psi=0.$$

Durch die Separation

$$\psi = \Phi \cdot \Xi \cdot H$$

hat man zunächst für n_3 = ganze Zahl

$$\Phi = \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}(n_3 \varphi),$$

und die Gleichungen für Ξ und H:

$$(1)\quad \begin{cases} \frac{d}{d\eta}\left\{(1-\eta^2)\frac{dH}{d\eta}\right\}+\left\{\vartheta^2\eta^2-\frac{n_3^2}{1-\eta^2}+\mu\right\}H=0, \\ \frac{d}{d\xi}\left\{(1-\xi^2)\frac{d\Xi}{d\xi}\right\}+\left\{\vartheta^2\xi^2-\varkappa\xi-\frac{n_3^2}{1-\xi^2}+\mu\right\}\Xi=0. \end{cases}$$

Dabei ist für alles Folgende die Abkürzung gebraucht:

$$(2)\quad \begin{cases} \vartheta^2 = -\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2}\cdot E & (\vartheta > 0) \\ \varkappa = \frac{16\pi^2 m c e^2}{h^2} = \frac{4c}{a_1} \end{cases}$$

(a_1 — der Radius des 1. Bohrschen Kreises) und es ist zu beachten, daß

$$(3)\quad \frac{\varkappa}{2\vartheta} = 2\sqrt{\frac{Rh}{-E}}$$

(R ist die Rydbergzahl). *Die Parameter μ und ϑ^2 sind so zu bestimmen, daß die erste Gleichung (1) eine im Intervall $-1 \leqq \eta \leqq 1$, die zweite im Intervall $1 \leqq \xi \leqq \infty$, endliche Lösung hat.* Für unsere Untersuchung ist es noch sehr bequem die Substitution

$$(4)\quad \begin{cases} H = (1-\eta^2)^{n_3/2} y \\ \Xi = (\xi^2-1)^{n_3/2} z \end{cases}$$

zu benutzen, wobei für y und z (deren Regularitätscharakter ersichtlich ist) folgende Gleichungen sich ergeben

$$(1a)\quad \begin{cases} (1-\eta^2)y''-2(n_3+1)\eta\cdot y'+\{\vartheta^2\eta^2+\mu-n_3(n_3+1)\}y=0, \\ (1-\xi^2)z''-2(n_3+1)\xi\cdot z'+\{\vartheta^2\xi^2-\varkappa\xi+\mu-n_3(n_3+1)\}z=0. \end{cases}$$

§ 2. Behandlung der ersten Gleichung

In der ersten Gleichung (1a)[1]) führen wir die Variablentransformation

$$x = \eta - 1, \tag{5}$$

und die Substitution

$$y = e^{-\vartheta x} \cdot w \tag{5a}$$

aus; dann ergibt sich die Gleichung

$$\begin{cases} x(x+2)w'' + 2\{(n_3+1) + (n_3+1-2\vartheta)x - \vartheta x^2\}w' \\ \quad + \{(n_3-2\vartheta)(n_3+1) - \mu - \vartheta^2 - 2\vartheta(n_3+1)x\}w = 0. \end{cases} \tag{6}$$

Die charakteristische Gleichung für $x=0$ führt auf die Exponentenwerte

$$\varrho = 0, \qquad \varrho = -n_3,$$

der zweite Wert ist aber wegen (4) nicht zu gebrauchen. Wir setzen also die Potenzreihe

$$w = \sum_0^\infty a_m x^m$$

an (wir nehmen damit die Regularität in $\eta = 1$ an; eine kleine Abänderung, wie bei $\eta = -1$, zeigt aber, daß nur die Endlichkeit vorausgesetzt ist). Die Gleichung (6) ist deshalb bequem, weil bei der Berechnung nur drei sukzessive Koeffizienten a_m auftreten. Nun ergibt sich die Rekursionsformel

$$\begin{cases} \dfrac{a_{m+1}}{a_m} = -\dfrac{m(m+2n_3+1) + n_3(n_3+1) - \mu}{2(m+1)(m+n_3+1)} \\ \quad + \dfrac{2\vartheta(2m+n_3+1)+\vartheta^2}{2(m+1)(m+n_3+1)} + \dfrac{\vartheta(m+n_3)}{(m+1)(m+n_3+1)} \cdot \dfrac{a_{m-1}}{a_m} \end{cases}$$

und es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. $\dfrac{a_{m-1}}{a_m}$ beschränkt. Es folgt $\lim\limits_{m=\infty} \dfrac{a_{m+1}}{a_m} = -\dfrac{1}{2}$, Konvergenzradius $= 2$.

Man hat aber:

$$\lim_{m=\infty} \cdot m\left(\frac{a_m}{-2a_{m+1}} - 1\right) = -(n_3 - 1) \qquad (n_3 \neq 0),$$

$$\lim_{m=\infty} \cdot \lg m \left\{ m\left(\frac{a_m}{-2a_{m+1}} - 1\right) - 1 \right\}$$
$$= \lim_{m=\infty} \frac{\lg m}{m}(\mu + \vartheta^2 + 2\vartheta) = 0 \qquad (n_3 = 0).$$

---

1) Die Untersuchung dieser Gleichung für $n_3 = 1$ ist bei Brillouin „Propagation de l'Électricité" (Hermann, Paris 1904) S. 335 durchgeführt. Für den Hinweis auf dieses Buch bin ich Hrn. Prof. Courant zu Dank verpflichtet.

Man hat also nach dem Raabeschen und dem logarithmischen Kriterium die Divergenz für $x = -2$ $(\eta = -1)$ (und es ist nicht schwierig nachzurechnen, daß das Unendlichwerden von der n_3-Ordnung ist, so daß der Faktor $(1-\eta^2)^{n_3/2}$ in (4) demgegenüber machtlos ist). Man muß also fordern, daß

$$2.\quad \frac{a_{m-1}}{a_m} \text{ nicht beschränkt, also } \lim_{m=\infty} \frac{a_{m+1}}{a_m} = 0 \text{ ist;}$$

dann ist der Konvergenzradius ∞-groß und die ganze transzendente Lösung *y verhält sich im Unendlichen wie* $e^{\vartheta z}$ $\left(\text{wegen } \frac{a_m}{a_{m-1}} \sim \frac{2\vartheta}{m}\right)$, was zu späterem Vergleich betont sei.

Die Bedingung $\lim_{m=\infty} \frac{a_{m+1}}{a_m} = 0$ kann man auf einem von Brillouin[1]) benutzten Wege befriedigen. Die Entwicklung von μ nach ϑ beginnt auch hier mit ϑ^2, so daß es doch bequemer ist, zum Zwecke dieser Rechnung auf die Gleichung (1a) zurückzugreifen. Ich erhalte auf diese Weise als erste Bestimmungsgleichung für die Eigenwerte:

$$(I)\quad \begin{cases} \mu = (n_2+n_3)(n_2+n_3+1) \\ \quad + \vartheta^2 \left\{ \dfrac{n_3(n_3-1)}{(n_2+n_3+1)(n_2+n_3)-(n_2+n_3-1)(n_2+n_3-2)} \right. \\ \quad \left. - \dfrac{(n_2+2)(n_2+1)}{(n_2+n_3+3)(n_2+n_3+2)-(n_2+n_3+1)(n_2+n_3)} \right\} \end{cases} (n_2 = 0,1,2,3\ldots).$$

Diese Gleichung kann man als genügend genau ansehen. Denn bereits für die Quantenzahl $n_3 = 1$ kann man aus den sorgfältig durchgerechneten Tabellen bei Brillouin[2]) ersehen, daß der nächste Zahlenkoeffizient (für verschiedene n_3) höchstens $^1/_2$ Promille des vorhergehenden ausmacht, und noch genauer wird es für höhere n_3.

§ 3. Die Behandlung der 2. Gleichung (1a)

Zur Auffindung der für $1 \leqq \xi \leqq \infty$ endlichen Eigenfunktionen verwenden wir hier, wie schon vielfach geschehen, die *Laplacesche Transformation*, und zwar in der für uns passenden Form

$$(7)\qquad z = \int_1^\infty e^{-\vartheta \xi \cdot u}\, \varphi(u)\, du.$$

1) M. Brillouin, a. a. O. S. 338.
2) M. Brillouin, a. a. O. S. 389.

Gehen wir von der Identität

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned}\int_1^\infty \psi(\varphi'' + p\varphi' + q\varphi)\,du &= (\psi\varphi' - \psi'\varphi + \psi\varphi p)_1^\infty \\ &\quad + \int_1^\infty \varphi[\psi'' - (p\psi)' + q\psi]\,du\end{aligned}\right.$$

aus, setzen zunächst voraus, daß $(\ldots)_\infty^1$ verschwindet, und substituieren noch

$$(9)\qquad \psi = e^{-\vartheta\xi\cdot u}\cdot\chi,$$

so ersehen wir sofort, daß die zweite Gleichung (1 a) befriedigt ist, wenn man

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned}\chi &= 1 - u^2 \\ p &= \frac{2(n_3 - 1)u - \frac{\varkappa}{\vartheta}}{1 - u^2} \\ q &= \frac{\vartheta^2 u^2 + \mu - n_3(n_3 - 1)}{1 - u^2}\end{aligned}\right.$$

nimmt und $\varphi(u)$ der Differentialgleichung

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned}&(1 - u^2)\varphi'' + 2\left\{(n_3 - 1)u - \frac{\varkappa}{2\vartheta}\right\}\varphi' \\ &\qquad + \{\vartheta^2 u^2 + \mu - n_3(n_3 - 1)\}\varphi = 0\end{aligned}\right.$$

unterwirft. Diese Gleichung unterscheidet sich vorteilhaft von (1 a) dadurch, daß n_3 *durch* $-n_3$ *ersetzt* ist, so daß nach einer Bemerkung auf S. 607 *die charakteristische Gleichung für* $\xi = 1$ *auf Nullstellen statt der Unendlichkeitsstellen führen kann; sehr bemerkenswert ist auch, daß auf einmal die Größe*

$$\frac{\varkappa}{2\vartheta} = 2\sqrt{\frac{Rh}{-E}}$$

herausspringt, die unabhängig vom Kernabstand ist.

Wenn nun eine Lösung φ *von (11) existiert, die für* $u = 1$ *wie* $(u - 1)^\alpha$ $(\alpha > 0)$ *verschwindet und für* $u = \infty$ *höchstens wie* $u^\alpha e^{\vartheta u}$ *unendlich wird, so daß* $(\psi\varphi' - \psi'\varphi + p\varphi\psi)_1^\infty$ *in (8) verschwindet, so ist (7) ein Integral der Gleichung (1 a) für* $\xi > 1$. — *Ja es braucht* φ *nicht einmal zu verschwinden, sondern mit* φ' *bei* $u = 1$ *endlich zu bleiben, wenn (und dieser Umstand wird für uns besonders schwerwiegend sein)*

$$(12)\qquad n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta} = 0$$

ist. Denn in $(\psi\varphi' - \psi'\varphi + p\psi\varphi)_1^\infty$ verschwindet $\psi\varphi'$ für $u = 1$; der Rest ist aber

$$\varphi(p\psi - \psi') = \varphi e^{-\vartheta\xi\cdot u}\left[2(n_3 - 1)u - \frac{\varkappa}{\vartheta} + 2u + \vartheta\xi(1-u^2)\right],$$

und dies ist für $u = 1$

$$\varphi_1 e^{-\vartheta\xi}\left[2n_3 - 2 - \frac{\varkappa}{\vartheta} + 2\right] = 2\varphi_1 e^{-\vartheta\xi}\left[n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta}\right] = 0.$$

Das Integral (7) von (1a) verschwindet für $\xi = \infty$ exponentiell wegen

$$|z| < \text{const}\int_1^\infty e^{-\vartheta u(\xi-1)} u^\alpha\, du$$

und ist für $\xi = 1$

$$\sim \frac{1}{(\xi-1)^{\alpha+1}}.^{1})$$

Wir haben also auf Grund von (4) noch zu fordern, daß

$$\frac{n_3}{2} \geqq \alpha + 1 \tag{13}$$

ist; dann haben wir ein bei $\xi = 1$ und $\xi = \infty$ endliches Integral Ξ. Aber auch nur unter den beschriebenen Umständen ist die Konstruktion der bei $\xi = 1$ und $\xi = \infty$ endlichen Eigenfunktionen nach Laplace möglich und ich glaube, daß unter anderen Umständen auch keine endlichen Lösungen vorhanden sind.

Wir müssen also *für die Parameter μ und ϑ eine solche Beziehung* suchen, daß:

(14)
1. *φ für $u = 1$ wie $(u-1)^\alpha$ $\left(\alpha \geqq 0,$ *das letztere bei* $n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta} = 0\right)$ verschwindet,*
2. *φ für $u = \infty$ höchstens wie $u^\alpha e^{\vartheta u}$ unendlich wird.*

---

1) Nach dem Mittelwertsatz haben wir nämlich für den Rest des Integrals

$$\int_h^\infty e^{-\vartheta u(\xi-1)} u^\alpha \varphi^* \cdot du = \overline{\varphi^*}\int_h^\infty e^{-\vartheta u(\xi-1)} u^\alpha\, du$$

$$= \left\{\text{const}\int_{h(\xi-1)}^\infty e^{-\vartheta x} x^\alpha\, dx\right\}\cdot\frac{1}{(\xi-1)^{\alpha+1}},$$

wo

$$\varphi = \varphi^* u^\alpha \cdot e^{\vartheta u}\ (\varphi^* > 0 \text{ für } u \geqq h).$$

Wir machen in (11) wieder die Transformation

$$x = u - 1 \tag{15}$$

und die Substitution

$$\varphi = e^{-\vartheta x} \cdot f \tag{15a}$$

und kommen so zu der Gleichung

$$x(x+2)f'' - 2\left\{(n_3 - 1) - \frac{\varkappa}{2\vartheta} + (n_3 - 1 + 2\vartheta)x + \vartheta x^2\right\}f'$$
$$+ \left\{(n_3 + 2\vartheta)(n_3 - 1) - \mu - \vartheta^2 - \varkappa + 2\vartheta(n_3 - 1)x\right\}f = 0,$$

die analog (6) ist. Die charakteristische Gleichung liefert aber hier

$$\varrho = 0 \qquad \text{und} \qquad \varrho = n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta}.$$

Nun springt hier wieder von selbst $n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta}$ *heraus; das ist eben unser* α *und die Zusatzbedingung (12) bei* $\alpha = 0$ *ist von selbst erfüllt, da gerade* $\alpha = n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta}$ ist. Wir müssen also noch außer (13) fordern, daß

$$n_3 \geqq \frac{\varkappa}{2\vartheta} \tag{13a}$$

ist. Dann ist die erste Forderung befriedigt. Die zweite Forderung können wir durch eine der in § 2 geschilderten analoge Methode befriedigen. Wir setzen am besten

$$f = x^{n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta}} \cdot F \tag{16}$$

und erhalten die Gleichung

$$\begin{cases} x(x+2)F'' + 2\left\{n_3 + 1 - \frac{\varkappa}{2\vartheta} + \left(1 - 2\vartheta - \frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)x - \vartheta x^2\right\}F' \\ \quad + \left\{-2\vartheta(n_3 + 1) - \vartheta^2 - \mu + \varkappa \right. \\ \quad \left. + \frac{\varkappa}{2\vartheta}\left(\frac{\varkappa}{2\vartheta} - 1\right) + 2\vartheta\left(\frac{\varkappa}{2\vartheta} - 1\right)x\right\}F = 0 \end{cases} \tag{17}$$

und der Potenzreihenansatz

$$F = \sum_0^\infty a_m x^m$$

führt zu der Rekursionsformel

$$\frac{a_{m+1}}{a_m} = -\frac{m(m+1) - \frac{\varkappa}{2\vartheta}\left(2m+1-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right) + \varkappa - \mu}{2(m+1)\left(m+n_3+1-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)}$$

$$+\frac{2\vartheta(2m+n_3+1)+\vartheta^2}{2(m+1)\left(m+n_3+1-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)} + \frac{\vartheta\left(m-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)}{(m+1)\left(m+n_3+1-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)} \cdot \frac{a_{m-1}}{a_m}.$$

Nach dem auf S. 608 Betonten haben wir wieder die Forderung

$$\lim_{m=\infty} \frac{a_{m+1}}{a_m} = 0$$

zu stellen; dann verhält sich F für $x = \infty$ wie $e^{2\vartheta x}$ $\left(\text{wegen } \frac{a_m}{a_{m-1}} \sim \frac{2\vartheta}{m}\right)$ und φ *wird, wegen (15a) und (16) für* $x = \infty$ *unendlich wie*

$$e^{-\vartheta x} \cdot x^{n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta}} \cdot e^{2\vartheta x} = e^{\vartheta x} \cdot x^{n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta}} = \underline{u^\alpha e^{\vartheta u}},$$

da eben $n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta}$ unseres α ist.

Nach (3), (13) und (13a) kommen wir nun zu den Ungleichungen:

(IIIa) $$\frac{n_3}{2} + 1 \leqq \frac{\varkappa}{2\vartheta} \leqq n_3$$

und

(III) $$\left\{ \boxed{\frac{Rh}{\left(\frac{n_3}{2}\right)^2} \leqq -E_{n_3(n_1 n_2)} \leqq \frac{Rh}{\left(\frac{\frac{n_3}{2}+1}{2}\right)^2}} \right.$$

Die Forderung $\lim_{m=\infty} \frac{a_{m+1}}{a_m} = 0$ können wir nach dem in § 2 geschilderten Verfahren befriedigen. Ich erhalte so

(II) $$\mu = n_1(n_1+1) - \frac{\varkappa}{2\vartheta}\left(2n_1+1-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right) + \vartheta^2 f\left(n_1, n_2, \frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)^{1}).$$

---

1) Den Ausdruck für $f\left(n_1, n_2, \frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)$ möchte ich, wie in der Einleitung erwähnt, als (im Gegensatz zu I) nicht genügend gesichert, noch nicht mitteilen. Ich möchte nur erwähnen, daß ich auf Grund dieses Ausdruckes für die niederen Quantenzahlen zu den Kernabständen von der Größenordnung a_1 (= Radius des ersten Bohrschen Kreises) komme.

§ 4. Diskussion

Aus den Ungleichungen (III) folgt, daß *die erste mögliche Azimutalquantenzahl* $n_3 = 2$ *ist* (denn für kleinere n_3 ist die Ungleichung unmöglich). *Für* $n_3 = 2$ *sind aber die Grenzen gleich* und es folgt

$$\boxed{-E_{2(n_1 n_2)} = Rh.}$$

Für $n_3 = 2$ *gibt es also nur eine Energiestufe* (und danach muß nach (I) und (II) der Kernabstand bestimmt werden). Man kann nicht umhin *diese Stufe für die Ionisationsspannung* zu halten und kommt so zu dem Schluß

$$I_{H_2}{}^+ = I_H = 13{,}5 \text{ Volt}.$$

Daraus kann man aber auch durch bekannte Überlegungen[1]) die Ionisierungsspannung des H_2-Moleküls bestimmen:

$$I_{H_2} + I_{H_2}{}^+ = D + 2I_H$$

$$I_{H_2} = D + I_H = 2{,}9 + 13{,}5 = 16{,}4 \text{ Volt},$$

also *der von H. D. Smyth gefundene Wert.*

Betrachtet man nun die Grenzen III, so hat man entweder *Balmer- oder Heliumion-* (Pickering- und Fowler-) *oder dazu nahestehende Terme vor sich*;

untere Grenzen: $Rh \mid 1$ $\quad \frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} \quad \frac{1}{2^2} \quad \frac{1}{\left(\frac{5}{2}\right)^2} \quad \frac{1}{3^2} \quad \frac{1}{\left(\frac{7}{2}\right)^2} \quad \frac{1}{4^2} \quad \frac{1}{\left(\frac{9}{2}\right)^2} \quad \frac{1}{5^2}$

obere Grenzen: $Rh \mid 1$ $\quad \left[\frac{1}{\left(\frac{5}{4}\right)^2}\right] \quad \frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} \quad \left[\frac{1}{\left(\frac{7}{4}\right)^2}\right] \quad \frac{1}{2^2} \quad \left[\frac{1}{\left(\frac{9}{4}\right)^2}\right] \quad \frac{1}{\left(\frac{5}{2}\right)^2} \quad \left[\frac{1}{\left(\frac{11}{4}\right)^2}\right] \quad \frac{1}{3^2}$

Die Terme beginnen für jede Azimutalquantenzahl mit einem Balmer- oder Heliumionterm und laufen bis zu einem ebensolchen oder einem $\frac{R}{\left(\frac{2n+1}{4}\right)^2}$-Term (die Ungleichungen III stellen außer dem *Mittel zur Bestimmung des Kernabstandes* wohl noch eine *Auswahlforderung* der nach (I) und (II) möglichen Linien dar?); *die Beziehung des Viellinienspektrums des* $H_2{}^+$*-Ions zu*

1) Vgl. W. Pauli, a. a. O. S. 234.

den Balmerlinien ist also offenbar (bestimmt man den Kernabstand entsprechend der unteren Grenze, so kommt man zu dem Teilspektrum

$$\nu = R\left\{\frac{1}{\left(\frac{s}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2}\right\},$$

in welchem *die Fowler- und die Pickeringserie* enthalten sind).

Sollte sich die hier gegebene Darstellung bewähren, so könnte man daraus die Hoffnung gewinnen, daß die Schrödingersche Undulationsmechanik auch dem Heliumproblem gewachsen sein wird.

Zürich, den 14. August 1926.

(Eingegangen 18. August 1926)

6. *Über die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichtes;* *von E. Rupp*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Die von einem Atom emittierte Lichtwelle ist neben Frequenz und Kohärenzlänge noch durch ihren Polarisationszustand charakterisiert. Es fragt sich, ob zwischen dem Polarisationszustand des emittierten Lichtquants und der Anordnung der Elektronenbahnen im Atom bestimmte Beziehungen bestehen. Hierfür sprechen unsere Kenntnisse über die Resonanzstrahlung von Quecksilber- und Natriumdampf in sehr schwachen Magnetfeldern.[1]) Weitere Auskunft lassen Untersuchungen über den Polarisationszustand des Kanalstrahllichtes erwarten. J. Stark, der die Erscheinung der Polarisation des Lichtes der Kanalstrahlen entdeckte[2]), schloß aus ihrer näheren Untersuchung[3]), daß für die Träger der Wasserstofflinien „Geschwindigkeits-, Stoß- und Beschleunigungsachsen des Emissionselektrons angenähert zusammenfallen". Im Leuchten des abklingenden Kanalstrahls, wenn also die Anordnung der Elektronenbahnen im Beobachtungsraum nicht mehr gestört wird, ist diese Polarisation der emittierten Lichtwellen noch ausgeprägter zu erkennen.[4]) Da außer den Starkschen Messungen an Kanalstrahlen im Umladeleuchten bei Beobachtung senkrecht zur Strahlrichtung keine quantitativen Kenntnisse des Polarisationsverhältnisses vorliegen, schien es wichtig, das Polarisationsverhältnis des abklingenden Kanalstrahllichtes als Funktion des Visionswinkels eingehender zu

1) R. W. Wood, Phil. Mag. 44. S. 1107. 1922.
2) J. Stark, Verh. D. Phys. Ges. 8. S. 104. 1908.
3) J. Stark u. H. Lunelund, Ann. d. Phys. 46. S. 68. 1915.
4) E. Rupp, Ann. d. Phys. 79. S. 38. 1926. Die dortigen Angaben beziehen sich auf den magnetischen Vektor.

untersuchen. Es kamen dabei Kanalstrahlen von Wasserstoff, Helium und Lithium im Abklingleuchten zur Verwendung, da für diese Atome einfachste Anordnung der Elektronen anzunehmen ist.

Die aufgenommenen Strahlungsdiagramme zeigen allgemein, daß der parallel zum Kanalstrahl schwingende Lichtvektor intensiver wird mit größer werdendem Visionswinkel. Bei Beobachtung senkrecht zum Kanalstrahl ist stets die parallel zum Strahl polarisierte Intensität größer als die senkrecht zum Strahl polarisierte. Diese Änderung der Polarisation ist am größten für Wasserstoff und da wieder für Wasserstoff der größeren Geschwindigkeit. Für die Linien der beiden anderen Elemente ist das Polarisationsverhältnis vom Serientypus abhängig. Es ist besonders ausgeprägt für die Linie $2p - 3d$ des Lithiums und für $2p - md$ und $2P - mD$ des Heliums, während die Serienlinien $1{,}5\,s - 2p$ und $2p - ms$ des Lithiums und $2p - 4s$, $2S - 3P$ und $2P - 4S$ des Heliums eine sehr geringe Polarisation erkennen lassen.

Die Strahlungsdiagramme lassen sich durch eine empirische Formel darstellen, die im Sinne der Maxwellschen Theorie als eine Orientierung der leuchtenden Atome zur Fortschreitungsrichtung zu deuten wäre. Wahrscheinlicher erscheint jedoch ein Zusammenhang der Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichtes mit den Kossel-Skinnerschen Versuchen über Anregung polarisierten Leuchtens durch parallele Elektronenstrahlen. Man kann die hier gefundenen Ergebnisse als Umkehrung polarisierten Leuchtens ungeordneter Atome durch parallele Elektronenstrahlen auffassen: Geordnete Atome laufen in ungeordnete Moleküle oder Elektronen hinein und werden dabei zu polarisiertem Leuchten angeregt.

Versuchsanordnung

Die elektrische Untersuchungsanordnung war die schon öfters benutzte.[1]) Wasserstoff- und Heliumkanalstrahlen[2]) wurden nach der Strömungsmethode erzeugt; Lithiumkanal-

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 79. S. 4. 1926.

2) Um Abklingleuchten zu erhalten, wurde entsprechend den Angaben von W. Wien Luft beigemischt.

strahlen nach der gewöhnlichen Anodenstrahlmethode. Die Versuchsröhre konnte um eine Achse senkrecht zur Fortschreitungsrichtung des Strahls, die durch die Mitte des Kanals ging, gedreht werden und auf diese Weise wurde das Licht des abklingenden Kanalstrahls unter verschiedenem Visionswinkel aufgenommen.

Die optische Anordnung war ähnlich wie bei Stark. Vor dem Spalt eines Steinheilschen Dreiprismenspektrographen befand sich ein Kalkspat, der den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl übereinander auf einer photographischen Platte abbildete. Die Stellung des Kalkspats und die Orientierung des elektrischen Lichtvektors zeigt Fig. 1. Die x-Achse falle zusammen mit der Fortschreitungsrichtung v des Kanalstrahls. In Fig. 1 sind außerdem die Schwingungsebenen des Kalkspats bei Visierung in Richtung des Strahls und senkrecht zur Richtung des Strahls angegeben. Die übrigen verwendeten Stellungen liegen dazwischen. Der Visionswinkel φ wird von der x-Achse aus gezählt.

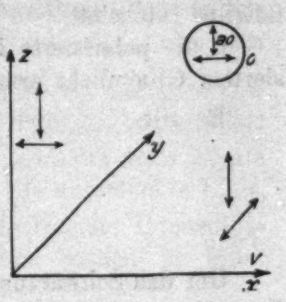


Fig. 1

Da eine Anvisierung unmittelbar in der x-Achse die durch den Kanalspalt hindurchscheinende Intensität des Erzeugungsraumes zur Messung mit hätte gelangen lassen, wurde als kleinster Visionswinkel 10^0 zu dieser Richtung verwendet. Ferner stand der Kanalspalt mit seiner längeren Seite (3 mm) in Richtung z, mit seiner schmäleren Seite (0,3 mm) in Richtung y.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffkanalstrahlen wurde aus dem Dopplereffekt bestimmt. Die Geschwindigkeit der Helium- und Lithiumstrahlen wurde nicht besonders gemessen, sondern nur auf Konstanz der Röhrenspannung geachtet (4600 Volt).

Durch Kompensation des erdmagnetischen Feldes wurde nachgeprüft, daß bei Wasserstoff und Helium kleine Magnetfelder keinen merkbaren Einfluß auf den Polarisationsgrad ausüben. Bei Lithium scheint ein solcher Einfluß aufzutreten, was einer späteren Untersuchung vorbehalten werden soll.

Die Photometrierung

Die Umrechnung der Schwärzungen der photographischen Aufnahmen in Lichtintensitäten geschah nach folgender Methode, wobei der Schwärzungsindex nicht bekannt zu sein braucht. Es bedeute:

S_p Schwärzung, J_p Lichtintensität parallel zum Strahl,
S_s Schwärzung, J_s Lichtintensität senkrecht zum Strahl,
w die wirkliche Intensität,
s die scheinbare, um die Polarisation der Apparatur gefälschte Intensität,
0 die polarisierte Intensität der Apparatur, mit unpolarisiertem Glimmlicht ermittelt.

Es gilt

$$\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_w = \frac{\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_s}{\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_0}.$$

Um den Schwärzungsindex zu eliminieren, wurde zunächst für starkes Glimmlicht im Beobachtungsraum das Verhältnis $\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_0$ mit lichtelektrischer Zelle für die betreffende Spektrallinie gemessen. Für die rote Lithiumlinie, deren Licht auf diese Weise nicht mehr gemessen werden konnte, wird angenommen, daß die polarisierenden Eigenschaften dieselben sind wie für die blaugrünen Linien. Dann wurde mittels rotierender Sektoren dieses Glimmlicht auf einen solchen Betrag geschwächt, daß für die langen Belichtungszeiten, wie sie für die Kanalstrahlaufnahmen erforderlich sind (4—5 Stunden), die Schwärzungen durch Glimmlicht von ähnlicher Größe werden wie die Schwärzungen durch das Kanalstrahllicht und jedenfalls noch innerhalb der Normalschwärzung lagen. Bei gleichen Belichtungszeiten für Glimmlicht und Kanalstrahlen gilt dann

$$\lg\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_s = \frac{(S_p - S_s)_s}{(S_p - S_s)_0} \lg\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_0,$$

worin $\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_0$ und die Schwärzung bekannt sind.

Die Ausmessung der photographischen Aufnahmen geschah mittels lichtelektrischer Photometrierung. An photographischen

Platten fanden Verwendung: Hauff Extrarapid und Agfa panchromatisch.

Die Korrekturen wegen Polarisation durch die Apparatur waren meist gering, sie betrugen $(S_p - S_s)_0 = 0{,}02—0{,}04$ gegenüber $(S_p - S_s)_s = 0{,}1—0{,}3$.

Ergebnisse

Die Messungen sind in den folgenden Strahlungsdiagrammen und in den Tab. 1—3 niedergelegt. In den Strahlungsdiagrammen ist stets das Intensitätsverhältnis des außerordentlichen Strahls zum ordentlichen Strahl $\frac{J_{ao}}{0}$, also das *Verhältnis der senkrecht zum Strahl polarisierten Lichtintensität zur parallel zum Strahl polarisierten als Funktion des Visionswinkels* φ aufgetragen. In den Tabellen gibt die erste Spalte den Visionswinkel φ an, die zweite Spalte die untersuchte Linie, die dritte Spalte das in den Kurven aufgetragene Intensitätsverhältnis $\frac{J_{ao}}{0}$. Bei Helium und Lithium stehen in einer vierten Spalte die Serienbenennungen der Linien.

Wasserstoff

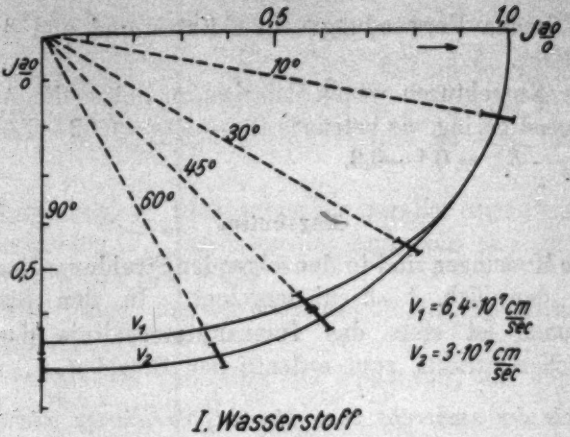
Das Polarisationsverhältnis des abklingenden Kanalstrahllichtes der Linien H_β und H_γ wurde bei zwei verschiedenen Geschwindigkeiten $3 \cdot 10^7$ cm/sec und $6{,}4 \cdot 10^7$ cm/sec ermittelt. (Spalte 3 und 4.)

Das Strahlungsdiagramm I und Tab. 1 lehren:

Im Abklingleuchten nimmt das Verhältnis $\frac{J_{ao}}{0}$ der senkrecht zum Strahl polarisierten Intensität zur parallel zum Strahl polarisierten Intensität stetig ab von dem Wert der Gleichheit für den Visionswinkel 10^0 bis 0,7 bei der Geschwindigkeit $3 \cdot 10^7$ cm/sec bzw. 0,65 bei der Geschwindigkeit $6{,}4 \cdot 10^7$ cm/sec für den Visionswinkel 90^0.

$\frac{J_{ao}}{0}$ wird also kleiner mit größerer Strahlgeschwindigkeit.

Im allgemeinen scheint $\frac{J_{ao}}{0}$ für H_β kleiner als für H_γ zu sein, doch liegen die Unterschiede fast noch innerhalb der Meßfehler; im Strahlungsdiagramm I wird daher mit einem einheitlichen Mittelwert gerechnet.



I. Wasserstoff

Fig. 2

Tabelle 1

Wasserstoff

φ	λ	$\frac{J_{a0}}{0}$ $3 \cdot 10^7$	$\frac{J_{a0}}{0}$ $6{,}4 \cdot 10^7$
10°	H_β	1,00	0,98
		1,01	
		0,98	
	H_γ	1,02	1,00
		0,98	
		0,96	
30°	H_β	0,92	
		0,88	
		0,90	
	H_γ	0,91	
		0,88	
45°	H_β	0,85	0,79
		0,83	
	H_γ	0,88	0,82
		0,86	
		0,83	
60°	H_β	0,78	
	H_γ	0,77	
90°	H_β	0,66	0,64
		0,68	
		0,71	
		0,72	
	H_γ	0,67	0,67
		0,74	
		0,69	
		0,72	

Tabelle 2

Lithium

φ	$\lambda_{m\mu}$	$\frac{J_{a0}}{0}$	
10°	671	1,00	$1{,}5s - 2p$
		0,98	
	610	0,98	$2p - 3d$
		1,01	
	497	0,98	$2p - 3{,}5s$
		1,02	
	427	0,97	$2p - 4{,}5s$
30°	671	0,99	
	610	0,88	
	497	0,97	
45°	671	0,98	
		0,96	
	610	0,83	
		0,77	
	497	0,95	
		0,98	
	427	0,94	
60°	671	0,94	
	610	0,78	
	497	0,91	
90°	671	0,90	
		0,92	
	610	0,70	
		0,69	
	497	0,88	
	427	0,89	

J. Stark und H. Lunelund finden für Wasserstoffkanalstrahlen im Umladeleuchten etwas kleinere Polarisationsverhältnisse, aber ebenfalls Abnahme des Polarisationsgrades mit sinkender Geschwindigkeit und mit steigender Seriennummer. Die Änderungen mit der Seriennummer sind teilweise größer als die hier gefundenen, doch auch unregelmäßig (für H_γ einmal größer als für H_β), so daß gesicherte Abweichungen gegenüber unseren Ergebnissen nicht vorliegen.

Lithium

Bei Lithium wurde das Strahlungsdiagramm $J_{\frac{a\,o}{0}}$ für die Hauptserienlinie 671 mμ und für die Linien der ersten und zweiten Nebenserie aufgenommen bei Kompensation des erdmagnetischen Feldes. Röhrenspannung 4600 Volt (was eine Geschwindigkeit von $2{,}5 \cdot 10^7$ cm/sec entsprechen mag). Die Bezeichnungen sind wie bei Wasserstoff.

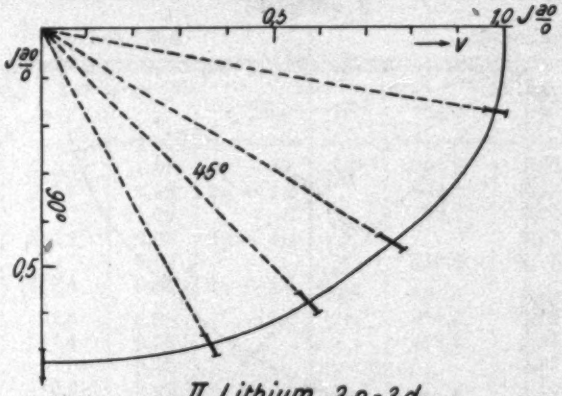


Fig. 3

Man erkennt aus Fig. 3 und 6 und der Tab. 2: Das Polarisationsverhältnis ist vom Serientypus der untersuchten Linien abhängig. Für die Linie $2p - 3d$ nimmt das Verhältnis $J_{\frac{a\,o}{0}}$ stetig ab mit wachsendem Visionswinkel vom Wert 1 auf 0,71. Für die Hauptserienlinie $1{,}5s - 2p$ und für die Nebenserienlinien $2p - ms$ jedoch ist das Polarisationsverhältnis auch für den Visionswinkel 90° sehr gering (0,90). Ein Unterschied zwischen den einzelnen Linien dieser Serien

liegt innerhalb der Versuchsfehler. In erster Annäherung kann also gesagt werden, der Polarisationsgrad der untersuchten Linien des Lithiums ist für alle Linien ein und derselben Serie nahe der gleiche.

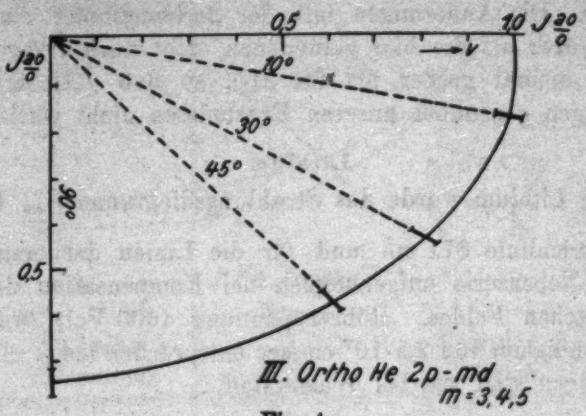


Fig. 4

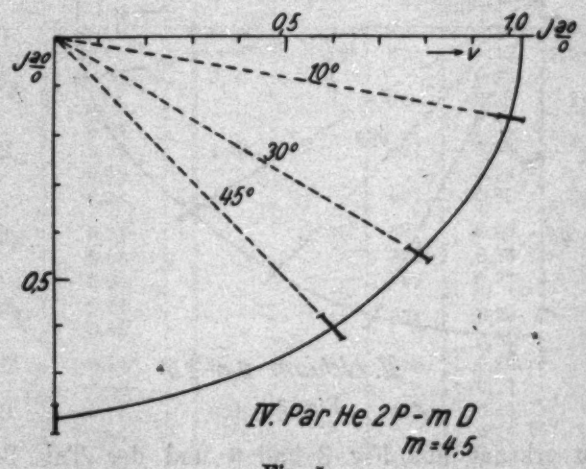


Fig. 5

Helium

Die Untersuchung von Helium hatte dadurch erhöhtes Interesse, als zu hoffen war, Unterschiede im Polarisationsverhältnis für Ortho- und Parhelium aufzufinden; und tatsächlich zeigten sich solche Unterschiede für die Serien $1p - md$ und $1P - mD$, wie aus Fig. 3, 4 und 5 und aus Tab. 3 zu ersehen,

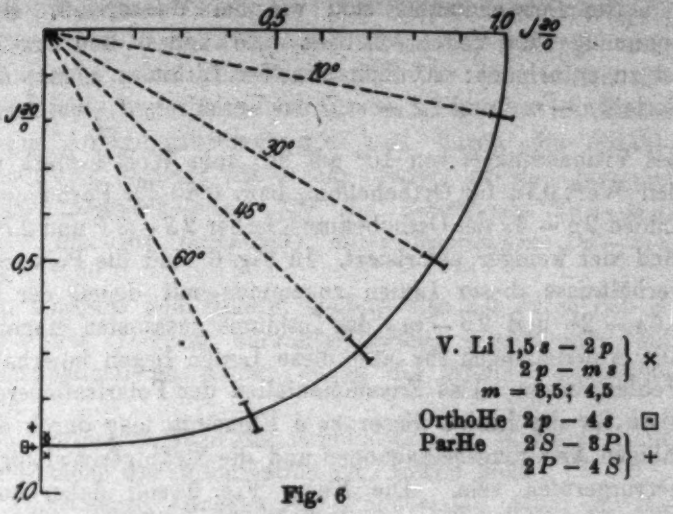


Fig. 6

Tabelle 3

Orthohelium				Parhelium			
φ	$\lambda_{m\mu}$	J_0^{90}		φ	$\lambda_{m\mu}$	J_0^{90}	
10°	471,3	1,04	$2p-4s$	10°	501,6	1,00	$2S-3P$
	587,6	0,98	$2p-3d$		504,8	0,99	$2P-4S$
		1,02			492,2	1,08	$2P-4D$
	447,2	0,99	$2p-4d$			0,97	
		0,97			438,8	0,98	$2P-5D$
	402,6	0,97	$2p-5d$	30°	501,6	0,96	
30°	471,3	0,98			504,8	0,95	
	587,6	0,96			492,2	0,92	
		0,98				0,93	
	447,2	0,94		45°	501,6	0,95	
45°	471,3	0,95			504,8	0,94	
	587,6	0,82			492,2	0,86	
		0,84			438,8	0,85	
	447,2	0,82		90°	501,6	0,86	
		0,85			504,8	0,90	
	402,6	0,80				0,82	
90°	471,3	0,90			492,2	0,83	
	587,6	0,74			438,8	0,80	
		0,75					
	447,2	0,69					
		0,74					
*90°	402,6	0,78					
		0,75					

Die Bezeichnungen sind wie bei Wasserstoff. Röhrenspannung 4600 Volt. Aus Fig. 4, 5 und 6 und aus Tab. 3 ist zu entnehmen: Ähnlich wie bei Lithium, nimmt für die Serie $2p - md$ und $2P - mD$ das Verhältnis $J_{\frac{a_0}{0}}$ bei Änderung des Visionswinkels von 10^0 auf 90^0 vom Wert 1 stark ab auf den Wert 0,74 für Orthohelium, bzw. 0,80 für Parhelium. Die Linien $2p - 4s$ des Orthoheliums, ferner $2S - 3P$ und $2P - 4S$ sind viel weniger polarisiert. In Fig. 6 sind die Polarisationsverhältnisse dieser Linien zusammen mit denen der Linien $1{,}5s - 2p$ und $2p - ms$ des Lithiums zusammen eingetragen. Die Abweichungen für alle diese Linien liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Das Zusammenfallen der Polarisationsverhältnisse für die Linien dieser zwei Elemente mag durch die zufälligen Anregungsbedingungen und die Strahlgeschwindigkeiten hervorgerufen sein. Die Kurve Fig. 6 soll daher nur den hier auftretenden Typ der Polarisationsverhältnisse allgemein charakterisieren.

Die Linien ein und derselben Serie für Orthohelium, bzw. für Parhelium, zeigen untereinander keine größeren Abweichungen als die durch die Versuchsfehler bedingten.

J. Stark und H. Lunelund fanden an Heliumkanalstrahlen keine Polarisation, was für Umladeleuchten auch nicht verwunderlich ist.

Zur Deutung der Ergebnisse

Die aufgenommenen Strahlungsdiagramme zeigen allgemein: Bei Anvisierung des Kanalstrahls unter einem Winkel von 90^0 ist *der parallel zum Kanalstrahl polarisierte Anteil* des abklingenden Kanalstrahllichtes *größer als der senkrecht zum Kanalstrahl polarisierte.* Der Unterschied ist am größten für Wasserstoff der größeren Geschwindigkeit (0,65), recht beträchtlich für die Serie $2p - md$ des Lithiums (0,71) und für die Serien $2p - md$ und $2P - mD$ des Heliums (0,74 bzw. 0,80). Für die Linien $1{,}5s - 2p$ und $2p - ms$ des Lithiums, $2p - 4s$ des Orthoheliums und $2S - 3P$, $2P - 4S$ des Parheliums ist er sehr gering (0,90).

Offenbar ist der *Polarisationszustand bedingt durch die Anfangs- und Endstufen der Elektronenbahnen*, die für die

Emission in Betracht kommen. Am *stärksten polarisiert sind die Linien der Serientypen* $2p - md$ (Dublette) *und* $2P - mD$ (Einfachlinien), wobei der Unterschied der Polarisation für Lithium, Ortho- und Parhelium nur ein gradueller ist, wie er durch die Anregungsbedingungen und durch die Strahlgeschwindigkeit bedingt ist. *Sehr gering ist die Änderung der Polarisationsverhältnisse für die Serientypen* $2s - mp$, $2S - mP$ *und die Umkehrung dieser Serientypen* $2p - ms$, $2P - mS$.

Für Lithium und Helium sind es also die durch den *d*- bzw. *d*- bzw. *D*-Term charakterisierten Anordnungen der Elektronenbahnen im Atom, denen die größte Polarisation zukommt.

Ein Deutungsversuch der Ergebnisse wird in erster Linie auf die Ursache der Polarisation einzugehen haben.

a) Ohne diese Ursache der Polarisation näher in Betracht zu ziehen, kann *aus der Maxwellschen Theorie* eine einfache Erklärung der gefundenen Strahlungsdiagramme, speziell für den einfachsten Fall, für das Strahlungsdiagramm von Wasserstoff der größeren Geschwindigkeit, gefunden werden, indem die verschiedenen Polarisationsverhältnisse mit einer *Orientierung der Elektronenbahnen* im Atom in Verbindung gebracht wird.

Nach der Maxwellschen Theorie strahlt ein als Rotator schwingendes Elektron, wie es für das Wasserstoffatom in einer Bahnebene kreisend in Betracht kommt, in Richtung der Bahnebene einen linear polarisierten Wellenzug aus, in Richtung senkrecht zur Bahnebene einen zirkular polarisierten Wellenzug, dessen Intensität doppelt so groß ist wie die des linear polarisierten. In dieser Auffassung zeigt das gefundene Strahlungsdiagramm, daß die Ebene der Elektronenbahn des Wasserstoffatoms sich parallel zur Fortschreitungsrichtung einzustellen sucht. Das Atom fliegt mit seinen Elektronenbahnen wie ein Diskus in bezug zur Fortschreitungsrichtung. Denn betrachten wir den Kanalstrahl in Richtung x (Fig. 1), so werden gleich viel Elektronenbahnebenen der emittierenden Wasserstoffatome sich in Richtung der Ebene xy wie xz eingestellt haben. Man wird also bei Visierung in Richtung x unpolarisiertes Licht wahrnehmen. Anders in Richtung y (90°),

hier tritt zu dem zirkular polarisierten Licht, das die Intensität senkrecht und parallel (Richtung z und x) gleich hell erscheinen lassen würde, noch die Intensität der leuchtenden Atome, deren Elektronenbahnebenen Schwingungskomponenten in Richtung xy aussenden. Das beobachtbare Verhältnis $J_{\frac{\infty}{0}}$ setzt sich also nach folgendem Schema zusammen:

n Atome gerichtet in der v-Achse	$\frac{\infty}{0}$	0
linear polar	0	n/2
zirkular polar	n/2	n/2

also $J_{\frac{\infty}{0}} = 1/2$.

Man kann daher das Strahlungsdiagramm auffassen aus einer Kreisschwingung $A^2 = J_{\frac{\infty}{0}}$ und einer gerichteten Schwingung $B^2 \sin^2\varphi = J_0 - A^2$. Für den Fall der Maxwellschen Theorie ist dann $A^2 = B^2$, also

$$J_{\frac{\infty}{0}} = \frac{1}{1+\sin^2\varphi}.$$

Die Abhängigkeit der nach dieser Formel errechneten Werte $J_{\frac{\infty}{0}}$ vom Visionswinkel φ zeigt Tab. 4.

Tabelle 4

φ	$J_{\frac{\infty}{0}}$
0	1
30	0,80
45	0,67
60	0,57
90	0,50

Diese Zahlenwerte liegen stets unterhalb der für Wasserstoff größerer Geschwindigkeit gefundenen, also größten Polarisationsverhältnisse. Die Abweichungen ließen sich darauf zurückführen, daß nicht alle Atome zur Fortschreitungsrichtung geordnet sind, vielmehr wird man eine Winkelverteilung der Elektronenbahnebenen anzunehmen haben.

In der obigen Formel für $J_{\frac{\infty}{0}}$ bedeutet die Berücksich-

tigung einer solchen Winkelverteilung verschiedene Werte von A^2 und B^2. Man kann die gefundenen Strahlungsdiagramme gut wiedergeben durch die Formel

$$\frac{J_{a\,o}}{0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{B}{A}\right)^2 \sin^2 \varphi} \tag{1}$$

und erhält für das Verhältnis $(B/A)^2$ für

Wasserstoff	$6{,}4 \cdot 10^7$ cm/sec	0,50
„	$8 \cdot 10^7$ „	0,40
Lithium	$2p - 3d$	0,40
Orthohelium	$2p - md$	0,36
Parhelium	$2P - mD$	0,25
Lithium	$1{,}5s - 2p$	0,11
„	$2p - ms$	
Orthohelium	$2p - 4s$	
Parhelium	$2S - 3P$	
„	$2P - 4S$	

Die Verhältnisse $(B/A)^2$ sind für Wasserstoff am größten. Für die Serientypen $np - md$ bzw. $nP - mD$ des Lithiums und Heliums sind sie nicht sehr verschieden. Sehr klein sind sie jedoch für die Serientypen aus den s, p- bzw. S, P-Termen dieser zwei Elemente.

Hervorgehoben muß werden, daß die Darstellung der gefundenen Strahlungsdiagramme durch Formel (1) unabhängig von dem hier zugrunde gelegten Bilde der Ausstrahlung nach der Maxwellschen Theorie als empirische Wiedergabe der Messungen aufzufassen ist.

b) Wir gelangen nämlich zu einer wahrscheinlicheren Deutung, die die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichtes mit anderen Erscheinungen verbindet, wenn wir auf die *Ursachen der Polarisation* eingehen. Da im Beobachtungsraum keine äußeren Kräfte auf die leuchtenden Atome ausgeübt werden (durch Kompensation des erdmagnetischen Feldes ist die einzige in Betracht kommende äußere Kraft ausgeschaltet), muß die Ursache der Polarisation bereits im Erzeugungsraum gesucht werden. Die Anregung der im Beobachtungsraum abklingenden Atome wird nun hauptsächlich im Kanal der Röhre erfolgen. Da die Metallteile des Kanals aber geerdet sind, kommen elektrische und magnetische Kräfte der Entladungsspannung nicht zur Anregung in Frage. So bleiben

nur die Kräfte, die die bewegten Atome bei Zusammenstößen einerseits mit freien Elektronen, andererseits mit ruhenden Molekülen oder Atomen erfahren.

Es ist denkbar, daß das im Strahl geordnet fliegende Atom durch die *Zusammenstöße mit ruhenden Atomen* zu polarisiertem Leuchten angeregt werden könnte. Ist v die Geschwindigkeit des schneller fliegenden Atoms und v' die mittlere Molekulargeschwindigkeit der Moleküle, ferner b die wahrscheinliche Anzahl der Zusammenstöße eines schneller fliegenden Atoms, und g die mittlere Anzahl der Zusammenstöße der Gasmoleküle unter sich, so berechnet sich aus der kinetischen Gastheorie für $v/v' = 100$, was für Wasserstoff nahe erfüllt ist, $b/g = 60$, also eine beträchtliche Vermehrung der Stoßzahl der schneller fliegenden Atome, wobei der Stoß hauptsächlich in der Strahlrichtung v erfolgt. Diese orientierten Stöße könnten vielleicht als Ursache des polarisierten Leuchtens der Kanalstrahlatome in Betracht kommen.

Wahrscheinlich ist auch, daß die *Polarisation des Leuchtens der abklingenden Atome* dadurch zustande kommt, daß der *parallele Strahl der bewegten Atome mit ungeordneten Elektronen* im Kanal der Röhre zusammentrifft und durch diese Zusammenstöße zwischen geordneten Atomen mit ungeordneten Elektronen diese Atome zu polarisiertem Leuchten erregt werden. Die Anregung muß im Kanal der Röhre stattfinden, denn die im Beobachtungsraum abklingenden Atome können, da die Abklingzeit ja von der Größenordnung 10^{-8} sec ist, erst im Kanal der Röhre angeregt worden sein, keinesfalls aber schon im Erzeugungsraum. Freie Elektronen werden im Kanal in beträchtlicher Zahl stets ausgelöst durch die auf die Metallteile auftreffenden schnell bewegten Atome und diese Elektronen werden mit geringer Geschwindigkeit (maximal 10—20 Volt bei Kanalstrahlen der Geschwindigkeit 10^7 cm/sec)[1]) in ungeordneter Richtungsverteilung den parallelen Strahl der im Kanalstrahl fliegenden Atome durchsetzen, wobei diese schnell bewegten Atome zur Lichtemission angeregt werden.

1) C. Füchtbauer, Phys. Ztschr. 7. S. 748. 1906; H. Bärwald, Ann. d. Phys. 41. S. 649. 1913.

Die Anregungsenergie wird, soweit sie nicht von Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen in Richtung v herrührt, großenteils den schnellbewegten Atomen entzogen.[1]) Der Stoß muß in Richtung der Geschwindigkeit v dieser Atome erfolgen, während die Elektronen relativ zu den Atomen ruhen oder wirksame Bewegungskomponenten in Richtung v haben. Daß dabei das Leuchten polarisiert ist spricht sehr dafür, daß man es hier mit der *Umkehrung der Kossel-Skinnerschen Versuche*[2]) zu tun hat, polarisiertes Leuchten der Atome durch parallele Elektronenstrahlen anzuregen: *Geordnete Atomstrahlen* fahren *in ungeordnete Elektronen* hinein und werden dadurch *zu polarisiertem Leuchten erregt.*

Besonders spricht für diese Auffassung, daß Skinner den Polarisationsgrad am größten findet für die Serientypen des Quecksilbers $2P - mD$, $2P - md$, $2p - mD$, $2p - md$; hingegen gar keine Polarisation für $2p - ms$, $2P - mS$, $2p - mS$ entsprechend zu unserem Befund sehr geringer Polarisation an den entsprechenden Serientypen des Lithiums und Heliums. Ferner liegt bei seinen Messungen die maximale polarisierte Intensität parallel zum anregenden Elektronenstrahl. $J_\perp / J_\parallel$ ist also kleiner als 1 in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Aufzuklären wäre noch, das Kossel und Gerthsen für die D-Linie des Natriums bei Anregung mit parallelen Elektronenstrahlen überhaupt keine Polarisation finden konnten, während hier für die entsprechende rote Lithiumlinie eine, wenn auch schwache Polarisation in wiederholten Versuchen auftrat.

Eine theoretische Deutung der Ergebnisse, sowohl der hier vorliegenden am abklingenden Kanalstrahllicht wie der Anregungsversuche mit parallelen Elektronenstrahlen, kann die einfache Kosselsche Theorie, die nur die Energieverhältnisse zwischen dem emittierten Lichtquant und der Stoßenergie (in unserem Falle wohl der des Atoms) betrachtet, nicht leisten. Ebenso scheint eine Erklärung nach dem Korrespondenzprinzip

---

1) Die Energie des bewegten Atoms ist mindestens eine Größenordnung größer als die des Elektrons.

2) W. Kossel und C. Gerthsen, Ann. d. Phys. 77. S. 273. 1925; H. W. Skinner, Nature 20. März 1926. S. 418.

unter Zurückführung der Polarisation auf die inneren Quantenzahlen auf Schwierigkeiten zu stoßen.[1])

Eine Untersuchung der von Skinner durch parallelen Elektronenstoß angeregten Quecksilberatome auf ihren Polarisationszustand im Abklingleuchten des Kanalstrahls wird hier Aufklärung schaffen können. Ferner ist eine Untersuchung im Gange, die obige Auffassung über die Entstehung des polarisierten Leuchtens im Kanalstrahl als Umkehrung des Anregungsversuchs mit parallelen Elektronenstrahlen dadurch zu prüfen, daß man einen parallelen Atomstrahl nicht leuchtender Atome in eine Schar ungeordneter Elektronen fliegen läßt und den Polarisationszustand der hierbei angeregten Atome untersucht.

Zusammenfassung

Es wird das Polarisationsverhältnis der leuchtenden Atome von Wasserstoff, Helium und Lithium im Abklingleuchten in Abhängigkeit vom Visionswinkel photometrisch gemessen.

Der parallel zum Kanalstrahl polarisierte Anteil des abklingenden Kanalstrahllichtes ist intensiver als der senkrecht zum Kanalstrahl polarisierte bei Anvisierung senkrecht zum Kanalstrahl.

Der Polarisationsgrad ist am größten für Wasserstoff, etwas geringer für die Linie $2p - 3d$ des Lithiums und die Serien $2p - md$ des Orthoheliums, $2P - mD$ des Parheliums. Für die Serienlinien $1{,}5s - 2p$, $2p - ms$ des Lithiums und $2p - 4s$, $2S - 3P$, $2P - 4S$ des Heliums ist die Polarisation sehr gering (Figg. 1–5).

Die gefundenen Strahlungsdiagramme lassen sich empirisch durch eine einheitliche Formel darstellen (1).

Als Ursache der Polarisation kommen die Zusammenstöße der schnell bewegten Atome mit freien Elektronen oder mit ruhenden Atomen im Kanal der Röhre in Frage.

---

1) Der zu erwartende Polarisationsgrad beträgt

$$P = \frac{3\left(1 + \frac{j^2}{(j+1)^2}\right)}{9 - \frac{j^2}{(j+1)^2}},$$

vgl. A. Ellet, P. D. Foote u. F. L. Mohler, Phys. Rev. 27. S. 81. 1926.

Die Polarisation des Leuchtens ist damit wahrscheinlich die Umkehrung des Skinnerschen Versuches der Erregung polarisierten Leuchtens durch einen parallelen Elektronenstrahl: geordnete Atome fliegen in ungeordnete Elektronen oder Moleküle hinein und werden dadurch zu polarisiertem Leuchten angeregt.

Hrn. Geheimrat P. Lenard danke ich für freundliche Ratschläge. Ferner möchte ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen für die zur Verfügung gestellte Heliumbombe besten Dank aussprechen.

Heidelberg, Juli 1926.

(Eingegangen 15. August 1926)

unter Zurückführung der Polarisation auf die inneren Quantenzahlen auf Schwierigkeiten zu stoßen.[1])

Eine Untersuchung der von Skinner durch parallelen Elektronenstoß angeregten Quecksilberatome auf ihren Polarisationszustand im Abklingleuchten des Kanalstrahls wird hier Aufklärung schaffen können. Ferner ist eine Untersuchung im Gange, die obige Auffassung über die Entstehung des polarisierten Leuchtens im Kanalstrahl als Umkehrung des Anregungsversuchs mit parallelen Elektronenstrahlen dadurch zu prüfen, daß man einen parallelen Atomstrahl nicht leuchtender Atome in eine Schar ungeordneter Elektronen fliegen läßt und den Polarisationszustand der hierbei angeregten Atome untersucht.

Zusammenfassung

Es wird das Polarisationsverhältnis der leuchtenden Atome von Wasserstoff, Helium und Lithium im Abklingleuchten in Abhängigkeit vom Visionswinkel photometrisch gemessen.

Der parallel zum Kanalstrahl polarisierte Anteil des abklingenden Kanalstrahllichtes ist intensiver als der senkrecht zum Kanalstrahl polarisierte bei Anvisierung senkrecht zum Kanalstrahl.

Der Polarisationsgrad ist am größten für Wasserstoff, etwas geringer für die Linie $2p - 3d$ des Lithiums und die Serien $2p - md$ des Orthoheliums, $2P - mD$ des Parheliums. Für die Serienlinien $1{,}5s - 2p$, $2p - ms$ des Lithiums und $2p - 4s$, $2S - 3P$, $2P - 4S$ des Heliums ist die Polarisation sehr gering (Figg. 1–5).

Die gefundenen Strahlungsdiagramme lassen sich empirisch durch eine einheitliche Formel darstellen (1).

Als Ursache der Polarisation kommen die Zusammenstöße der schnell bewegten Atome mit freien Elektronen oder mit ruhenden Atomen im Kanal der Röhre in Frage.

---

1) Der zu erwartende Polarisationsgrad beträgt

$$P = \frac{3\left(1 + \frac{j^2}{(j+1)^2}\right)}{9 - \frac{j^2}{(j+1)^2}},$$

vgl. A. Ellet, P. D. Foote u. F. L. Mohler, Phys. Rev. 27. S. 31. 1926.

Die Polarisation des Leuchtens ist damit wahrscheinlich die Umkehrung des Skinnerschen Versuches der Erregung polarisierten Leuchtens durch einen parallelen Elektronenstrahl: geordnete Atome fliegen in ungeordnete Elektronen oder Moleküle hinein und werden dadurch zu polarisiertem Leuchten angeregt.

Hrn. Geheimrat P. Lenard danke ich für freundliche Ratschläge. Ferner möchte ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen für die zur Verfügung gestellte Heliumbombe besten Dank aussprechen.

Heidelberg, Juli 1926.

(Eingegangen 15. August 1926)

7. *Zur vierdimensionalen Formulierung der undulatorischen Mechanik;*

von J. Kudar

In seiner ersten Mitteilung[1]) über Wellenmechanik hat Schrödinger die Wellengleichung durch Einführung der Substitution

$$W = \frac{h}{2\pi} \log \psi \tag{1}$$

in die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung

$$H\left(q_i, \frac{\partial W}{\partial q_i}\right) - E = 0,$$

aus dem Variationsprinzip

$$\delta \iiint \left[H\left(q_i, \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q_i}\right) - E \right] \psi \, dx \, dy \, dz = 0$$

abgeleitet.

In der zweiten Mitteilung[2]) hat er die Beziehung (1) verlassen und eine andere, an die de Brogliesschen Ideen angepaßte Überlegung der Wellenmechanik zugrunde gelegt. Der Ausgangspunkt ist die Relation

$$(\text{grad } W)^2 = 2(E - V),$$

welche in der klassischen Mechanik die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung darstellt (E = Energie, V = statisches Potential). Auf Grund der Konstruktion der Flächen $W = \text{const}$ ergibt sich die Phasengeschwindigkeit

$$u = \frac{E}{\sqrt{2(E - V)}}.$$

In der zugehörigen Wellengleichung

$$\Delta \psi - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 361. 1926.
2) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 489. 1926.

wird

$$\psi = e^{2\pi i \frac{E}{h} t} \cdot \psi_1$$

eingesetzt, worin ψ_1 von der Zeit unabhängig ist; so folgt

$$\Delta \psi_1 + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)\psi_1 = 0.$$

Ein Analogon dieses Verfahrens, wie auch Schrödinger betont, scheint man in der Relativitätsmechanik beim Vorhandensein des Viererpotentials nicht finden zu können.

V. Fock[1]) hat auch für allgemeinere Fälle der dreidimensionalen Mechanik die Wellengleichung aufgestellt. Er setzt den Ansatz

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -E; \quad \frac{\partial W}{\partial q_i} = -E \frac{\frac{\partial \psi}{\partial q_i}}{\frac{\partial \psi}{\partial t}}$$

in

$$H\left(q_i, \frac{\partial W}{\partial q_i}\right) + \frac{\partial W}{\partial t} = 0$$

ein und stellt das Variationsprinzip

$$\delta \int \left[H\left(q_i; -E \frac{\frac{\partial \psi}{\partial q_i}}{\frac{\partial \psi}{\partial t}} \right) - E \right] \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2 d\Omega = 0$$

auf, wobei $d\Omega = dt\, dq_1\, dq_2\, dq_3$.

Im folgenden werden wir im Anschlusse an die Gesichtspunkte der ersten Methode von Schrödinger, sowie der Arbeit von Fock, die Wellengleichung für die Relativitätsmechanik im allgemeinen Falle des Viererpotentials ableiten.

Die Maßbestimmung (mit rechtwinkligen räumlichen Koordinaten) ist

$$ds^2 = dx_0^2 - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2), \tag{2}$$

worin $x_0 = ct$. Die Bewegungsgleichungen des Elektrons lassen sich aus der Lagrangefunktion[2])

---

1) V. Fock, Ztschr. f. Phys. 38. S. 242. 1926.

2) e = Ladung des Elektrons, m = Ruhmasse. — Der Ansatz

$$L = mc^2 \sqrt{\left(\frac{\partial x_0}{ds}\right)^2 - \left[\left(\frac{dx_1}{ds}\right)^2 + \left(\frac{dx_2}{ds}\right)^2 + \left(\frac{dx_3}{ds}\right)^2\right]} + e \sum_{i=0}^{3} \varphi_i \frac{dx_i}{ds}$$

$$L = \frac{m c^2}{2}\left[\left(\frac{d x_0}{d s}\right)^2 - \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{d x_i}{d s}\right)^2\right] + e\sum_{k=0}^{3}\varphi_k \frac{d x_k}{d s}$$

ableiten, wobei φ_i die Komponenten des Vierpotentials bedeuten. Führen wir in die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{m c^2}{2}\left[\left(\frac{d x_0}{d s}\right)^2 - \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{d x_i}{d s}\right)^2\right] \tag{3}$$

die Impulskoordinaten

$$\frac{\partial L}{\partial \frac{d x_0}{d s}} = m c^2 \frac{d x_0}{d s} + e\varphi_0 = \frac{\partial W}{\partial x_0} \tag{4}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \frac{d x_i}{d s}} = -\, m c^2 \frac{d x_i}{d s} + e\varphi_i = \frac{\partial W}{d x_i} \quad (i = 1, 2, 3) \tag{5}$$

ein, so wird die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung:

$$\frac{1}{2 m c^2}\left[\left(\frac{\partial W}{\partial x_0} - e\varphi_0\right)^2 - \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial W}{\partial x_i} - e\varphi_i\right)^2\right] + \frac{\partial W}{\partial s} = 0. \tag{6}$$

Da die Eigenzeit s explizit nicht vorkommt, ist $\frac{\partial W}{\partial s} = \text{const.}$, und zwar nach (2) und (3)

$$\frac{\partial W}{\partial s} = -\frac{m c^2}{2}. \tag{7}$$

Wenn das Vierpotential die kosmische Zeit x_0 nicht enthält, so existiert das Energieintegral

$$\frac{\partial W}{\partial x_0} = \text{const} = E. \tag{8}$$

---

ist nicht anwendbar, da die zugehörige Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=0}^{3}\frac{\partial L}{\partial \frac{d x_i}{d s}}\frac{d x_i}{d s} - L$$

identisch verschwindet. — Nach Elimination der Eigenzeit gilt

$$L = -\, m c^2\sqrt{1 - \frac{1}{c^2}\left[\left(\frac{d x_1}{d t}\right)^2 + \left(\frac{d x_2}{d t}\right)^2 + \left(\frac{d x_3}{d t}\right)^2\right]} - e\left(\varphi_0 + \frac{1}{c}\sum_{i=1}^{3}\varphi_i \frac{d x_i}{d t}\right).$$

Vgl. meine Note: Phys. Ztschr. 26. S. 207. 1925.

Diesen Fall werden wir später in Betracht ziehen. Vorläufig sei der Energiesatz nicht vorausgesetzt worden.

Um die Wellengleichung zu gewinnen, setzen wir

$$W = \frac{ch}{2\pi i} \log \psi. \qquad (i = \sqrt{-1}) \tag{9}$$

So folgt nach (7)

$$\frac{ch}{2\pi i} \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial s} = -\frac{mc^2}{2} \tag{10}$$

also

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{ch} \varepsilon s} \cdot \psi_0 (x_0 x_1 x_2 x_3), \tag{11}$$

worin ψ_0 von s unabhängig ist und $\varepsilon = \frac{mc^2}{2}$. Aus (9) und (10) ergibt sich

$$\frac{\partial W}{\partial x_i} = -\varepsilon \frac{\frac{\partial \psi}{\partial x_i}}{\frac{\partial \psi}{\partial s}} \quad (i = 0, 1, 2, 3). \tag{12}$$

Nach der Einsetzung von (7), (12) in (6) erhalten wir

$$\left(\varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial x_0} + e \varphi_0 \frac{\partial \psi}{\partial s}\right)^2 - \sum_{i=1}^{3} \left(\varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + e \varphi_i \frac{\partial \psi}{\partial s}\right)^2 - 4\varepsilon^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial s}\right)^2 = 0. \tag{13}$$

Betrachten wir anstatt dieser Differentialgleichung, entsprechend dem Gedankengang von Schrödinger[1]), das Variationsprinzip

$$\delta \int Q \, d\omega = 0, \tag{14}$$

worin $d\omega = dx_0 \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3 \, ds$ und Q die quadratische Form an der linken Seite von (13) bezeichnet.

Aus (14) erhalten wir nach einer leichten Rechnung (durch partielle Integration) die Wellengleichung:

$$\begin{cases} \varepsilon^2 \operatorname{Divgrad} \psi + \varepsilon e \operatorname{Div} \Phi \cdot \frac{\partial \psi}{\partial s} + 2\varepsilon e \left(\Phi \operatorname{Grad} \frac{\partial \psi}{\partial s}\right) \\ \qquad + (e^2 \Phi^2 - 4\varepsilon^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial s^2} = 0, \end{cases} \tag{15}$$

wobei

$$\operatorname{Divgrad} \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_0^2} - \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2}$$

$$\operatorname{Div} \Phi = \frac{\partial \varphi_0}{\partial x_0} - \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_i}$$

1) E. Schrödinger, a. a. O., I. Mitteilung.

$$\left(\Phi \operatorname{Grad} \frac{\partial \psi}{\partial s}\right) = \varphi_0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial s \, \partial x_0} - \sum_{i=1}^{3} \varphi_i \frac{\partial^2 \psi}{\partial s \, \partial x_i}$$

$$\Phi^2 = \varphi_0^2 - \sum_{i=1}^{3} \varphi_i^2$$

$$\varepsilon = \frac{m c^2}{2}.$$

Betrachten wir nun den speziellen Fall, wo $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$ und $e\varphi_0 = V(x_1 x_2 x_3)$ von x_0 unabhängig ist. Setzt man

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{ch} s s} e^{\frac{2\pi i}{ch} E x_0} \cdot \bar{\psi}(x_1 x_2 x_3),$$

so ist mit Rücksicht auf (9) auch (8) formal erfüllt. Die Wellengleichung (15) reduziert sich auf

$$\Delta \bar{\psi} + \frac{4\pi^2}{c^2 h^2}[(E - V)^2 - m^2 c^4]\bar{\psi} = 0. \tag{16}$$

Diese letzte Gleichung können wir auch durch die zweite Schrödingersche Methode[1]) gewinnen. Es ist nämlich die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung in diesem Falle

$$(\operatorname{grad} W)^2 = (E - V) - m^2 c^4,$$

wo grad W dreidimensional zu nehmen ist. Hier ist E so normiert, daß die Ruhenergie des Elektrons nach (8), (4) mc^2 beträgt. Setzen wir $mc^2 + E$ an Stelle von E und $V = -\frac{e^2}{r}$, so geht (16) in Gleichung (27) von Fock[2]) über. — Es sei noch bemerkt, daß die in (16) eingehende Phasengeschwindigkeit mit dem Ansatz von de Broglie[3]) für den Brechungsindex im Einklang ist.

Budapest, August 1926.

---

1) E. Schrödinger, II. Mitteilung. — Unsere Gleichung (16) hat Oskar Klein (Ztschr. f. Phys. 37. S. 895. 904. 1926) im Rahmen der fünfdimensionalen Relativitätstheorie abgeleitet.

2) V. Fock, a. a. O., S. 247.

3) de Broglie, Journal de Physique, Januar 1926.

(Eingegangen 30. August 1926.)

8. *Dispersion und Molrefraktion der Alkalihalogenide und der Halogenwasserstoffe;* von *K. L. Wolf*

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einsteinstiftung)

Die Dispersion von NaCl und KCl läßt sich, wie früher[1]) gezeigt wurde, gut darstellen durch eine dreigliedrige Formel von der Form:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2-\nu^2} \qquad (i=1,2,3).$$

Dabei rührt der erste Summand vom Kation her, während die beiden anderen dem Chlorion zuzuordnen sind. Mit Hilfe der aus diesen Formeln gezogenen Schlüsse gelang es, die Molekularrefraktion einfacher Salze mit edelgasähnlichen Ionen zu berechnen.[2]) Dazu war nur nötig die Kenntnis des Coulombschen Anteils der auf eine Ladung bezogenen Gitterenergie und der Ionisierungsarbeit (beim Kation) bzw. Elektronenaffinität (beim Anion). Diese zusammen bestimmten die Eigenfrequenzen ν_i. Die Zähler ergaben sich ganz einfach, nachdem einmal die Dispersion der Edelgase bekannt war und sich zeigte, daß die durch die Gleichung

$$C_i = \frac{e^2}{3\pi m} N_L \cdot p$$

bestimmten Elektronenzahlen p (Übergangswahrscheinlichkeiten) für das Ion gleich der des betreffenden Edelgases zu setzen seien. Dabei bezieht sich diese Konstanz der p, sofern einem Bestandteile, also im vorliegenden Falle dem Ion, mehrere Glieder zukommen, auf die Summe der p, d. h. auf die Gesamt-

1) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. 78. S. 35. 1925.
2) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. 78. S. 195. 1925.

übergangswahrscheinlichkeit des Atoms bzw. Ions. Im einzelnen zeigte sich, daß der Übergang, der der Resonanzlinie entspricht, beim Chlorion, wohl durch den Einbau in das Kristallgitter, häufiger ist als im freien Argonatom.

Auf Grund solch einfacher Voraussetzungen konnte u. a. die Berechnung der Molrefraktion sämtlicher Alkalihalogenide ausgeführt werden. Der Gang stimmt mit der Erfahrung überein, ebenso teilweise die Zahlwerte. Die von Fajans und Joos[1]) aus den Messungen abgeleitete „Deformation", d. h. „Verfestigung" großer Anionen durch kleine Kationen und die „Lockerung" großer Kationen durch kleine Anionen ergeben sich dabei von selbst. Der wesentliche Unterschied gegen die Zahlen von Fajans und Joos besteht darin, daß die Deformationen gegenüber dem vollkommen freien Ion viel größer anzusetzen sind, da sie für jedes Salz dadurch herauskommen, daß zu der Ablösungsarbeit eines Elektrons noch die gesamte Coulombsche Gitterenergie dazukommt bzw. abzuziehen ist. Die von Fajans und Joos angegebenen Deformationen sind von der Größenordnung der Differenz der Gitterenergien, d. h. der Deformationen.

Dagegen ergaben sich die Zahlwerte für Salze mit großen Anionen und kleinen Kationen nach unseren Rechnungen zu klein (zu starke Verfestigung). Der Fehler konnte, wie bereits früher bemerkt wurde, nur daran liegen, daß die Verteilung der „Elektronenzahlen" auf die beiden, dem Anion eines jeden Salzes zugeschriebenen Absorptionsstellen noch nicht eindeutig war.

Viel weniger ins Gewicht fiel eine gewisse Unsicherheit, wie die Werte für die Ionisierungsarbeit der Kationen Li^+, Rb^+, Cs^+ anzusetzen seien. Bei den Lithiumsalzen störte diese Unsicherheit praktisch überhaupt kaum, da der Beitrag des Li-Ions zur Molrefraktion natürlich sehr klein (0,20 nach Fajans und Joos) sein mußte. Bei Rb und Cs wurden mit Hilfe anderer Daten Werte für die Seriengrenze des Funkenspektrums geschätzt, die dann tatsächlich für die Molrefraktion der beiden Ionen zu den von Fajans und Joos geschätzten Zahlen führten.

---

1) K. Fajans u. G. Joos, Ztchr. f. Phys. 23. S. 1. 1925.

Dispersion der Br- und J-Verbindungen

Um nun zunächst die Verteilung der Elektronenzahlen auf Resonanzlinie und kontinuierliche Absorption festlegen zu können, ist es nötig nach Anhaltspunkten zu suchen, ob das Verhältnis der beiden p-Werte bei Br^- und J^- dasselbe ist wie bei Cl^-. Für dieses allein waren ja die Werte aus den Dispersionsmessungen, die sich weit ins Ultraviolett erstrecken, durch die Formeln für die Dispersion des NaCl und KCl genau bestimmt. Eine annähernd ebenso genaue Rechnung für Brom- oder Jodsalze ist aber wegen der wenigen Dispersionsmessungen nicht möglich. Immerhin berechtigen einige Messungen am KBr im sichtbaren Gebiet[1]) zu dem Versuch, aus dem Gang der Brechungsindices mit der Wellenlänge die p-Werte wenigstens mit einiger Annäherung festzulegen, sofern man nur den Beitrag des K-Ions der früheren Rechnung entlehnt. Dabei zeigt sich, daß zur Darstellung der Dispersion auf jeden Fall die Übergangswahrscheinlichkeit des Br-Ions zur Resonanzlinie größer angesetzt werden muß als früher angenommen worden war. Als wahrscheinlichsten Wert ergibt die Rechnung 0,65 bis 0,85 anstatt früher 0,25. Dem Jodion muß, wie ebenfalls die Dispersion des Kaliumsalzes zeigt, ein noch größerer p-Wert zugeschrieben werden. Die drei bekannten Brechungsindices lassen hier die genaue Rechnung nicht mehr zu. Doch scheinen sie auf einen Wert von 0,70—0,95 hinzuweisen (anstatt früherer Annahme 0,28). Die der kontin. Absorption des Anions zukommenden p-Werte werden entsprechend kleiner.

Die drei K-Salze deuten also auf ein Wachsen der Übergangswahrscheinlichkeit zur Resonanzlinie in der Reihenfolge Cl^-, Br^-, Jod$^-$ hin. Ähnliche Verhältnisse könnten auch bei den Halogenwasserstoffen erwartet werden, wobei allerdings die Frage noch offen ist, ob die Größenordnung der p_2 hier dieselbe ist, wie in der Achterschale der freien Edelgasatome oder wie in der Edelgasschale der Halogenionen im Gitter. Aufschluß hierüber geben die genauen Dispersionsmessungen Cuthbertsons.[2])

---

1) Topsoe u. C. Christiansen, Pogg. Ann. 6. S. 578. 1874.
2) C. u. M. Cuthbertson, Phil. Trans. (A) 213. S. 1. 1913.

Cuthbertson selbst stellt seine Messungen mit eingliedrigen Formeln dar, deren Eigenwellenlänge, in Volt ausgedrückt, die Werte 13,4, 12,1 und 10,5 für HCl bzw. HBr bzw. HJ entsprechen. Andererseits fand Knipping[1]) nach der Ionenstoßmethode die Werte 13,5, 13,0 und 12,6 Volt. Schreibt man diese dem Vorgang $HCl \rightarrow HCl^+ +$ Elektron zu[2]), so müßten sie den Beginn der kontinuierlichen Absorption bestimmen, deren Schwerpunkt die Dispersion maßgebend bestimmt.

Nun können, da ja der Wasserstoffkern keine quasielastisch gebundenen Elektronen mehr besitzt und daher zur Dispersion nicht direkt beiträgt, die Formeln von Cuthbertson als den früher[3]) angegebenen eingliedrigen Edelgasformeln analog angesehen werden. Die p-Werte stimmen annähernd

Tabelle 1

	p nach Cuthbertsons Formel	λ_0 nach Cuthbertson (in Volt)	Ionisierungsspannung in Volt (nach Knipping)	erwartete p-Werte aus den entspr. Edelgasformeln
HCl	4,25	13,4	13,5	4,60
HBr	4,71	12,1	13,0	4,90
HJ	5,30	10,5	12,6	5,60

mit den entsprechenden Edelgaswerten überein, ν_0 liegt bei Chlor etwa an der Stelle des (durch die Messungen von Knipping bestimmten) Absorptionsbeginns, bei Br und J etwas nach Seite längerer Wellen verschoben. Eine solche Verschiebung ist daraus zu erklären, daß der Einfluß der Resonanzlinie mit der kontinuierlichen Absorption in ein Glied zusammengefaßt ist, die ν_0 also durch den gemeinsamen „Schwerpunkt" beider Absorptionsstellen bestimmt sind. Die Zunahme der Verschiebung von Cl^- nach J^- deutet auf

1) P. Knipping, Ztschr. f. Phys. 7. S. 337. 1921.

2) H. D. Smyth, Phys. Rev. 25. S. 452. 1925; H. G. Grimm, Ztschr. f. Elek. Chem. 1925; E. F. Barker u. O. S. Duffendack, Phys. Rev. 26. S. 339. 1925.

3) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. 76. S. 71 und S. 567. 1925.

zunehmenden Einfluß des die Resonanzlinie enthaltenden Gliedes hin.

Diese Daten können durch exaktere Darstellung der Dispersion durch zweigliedrige Formeln genauer berechnet werden. Solche Formeln konnten denn auch, trotz des geringen Meßbereiches (4800—6700 Å.-E.) infolge der Genauigkeit der Messungen gefunden werden. Sie lauten für

$$\text{(I)}\quad \text{HCl.}\quad n-1=\frac{4{,}8505\cdot 10^{27}}{11362\cdot 10^{27}-\nu^2}+\frac{0{,}030521\cdot 10^{27}}{3527\cdot 10^{27}-\nu^2};$$

$$\begin{cases}\lambda_1=890; & p=4{,}45\\ \lambda_2=1597; & p_2=0{,}028;\end{cases}$$

$$\text{(II)}\quad \text{HBr.}\quad n-1=\frac{5.1770\cdot 10^{27}}{9000{,}0\cdot 10^{27}-\nu^2}+\frac{0{,}070306\cdot 10^{27}}{38964\cdot 10^{27}-\nu_2};$$

$$\begin{cases}\lambda_1=1000\text{ Å.-E.}; & p_1=4{,}75\\ \lambda_2=1525\text{ Å.-E.}; & p_2=0{,}065.\end{cases}$$

$$\text{(III)}\quad \text{HJ.}\quad n-1=\frac{5{,}9950\cdot 10^{27}}{7438{,}0\cdot 10^{27}-\nu^2}+\frac{0{,}2438\cdot 10^{27}}{3148{,}4\cdot 10^{27}-\nu^2};$$

$$\begin{cases}\lambda_1=1100; & p_1=5{,}50\\ \lambda_2=1691; & p_2=0{,}23\end{cases}$$

Sie stellen die Beobachtungen noch besser dar als die Cuthbertsonschen Formeln. (Mittleres Fehlerquadrat bei HCl nach Cuthbertson 15, nach I 10, bei HBr 25 bzw. 23, bei Jod 27 bzw. 25.) Es sind auch noch andere zweigliedrige Formeln möglich. Doch dürfte, wenigstens die Formel I für Salzsäure, wo die Messungen am genauesten sind, schon diejenige sein, die die Beobachtung am exaktesten widergibt.[1]) Ferner sind nur diese drei Formeln analog gebaut, so daß sie wohl mit guter Berechtigung als die theoretisch richtigen angesehen werden dürfen. Ein kleiner Gang zwischen Rechnung und Beobachtung bleibt auch hier. Er muß dem *Mitwirken tieferer Niveaus* zugeschrieben werden.[2]) Dispersionsmessungen, die weiter ins Ultraviolette reichen, dürften erst eine genauere Festlegung der Konstanten ermöglichen.

---

1) Für Ausführung der Rechnung bin ich Hrn. stud. phys. Fuchs zu Dank verpflichtet.

2) R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissensch. 11. S. 584. 1923; K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, a. a. O.

Die interessierenden Konstanten λ_i und p_i sind in der Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2

	λ_1	λ_2	p_1	p_2
HCl	890	1597	4,45	0,028
HBr	1000	1525	4,75	0,065
HJ	1100	1691	5,50	0,23

Als Wesentlichstes ist aus der Tabelle zunächst zu entnehmen, daß die *Übergangswahrscheinlichkeiten* tatsächlich *in dem eben vermuteten Sinn zunehmen* und zwar ist der Gang in bester Übereinstimmung mit den aus den K-Salzen geschätzten Werten. *Die Absolutzahlen* der p_2 sind zehnmal kleiner als in den Salzen, also *von der Größenordnung der p_2 bei den freien Edelgasatomen. Das Steigen der p_2 auf Kosten der p_1, d. h. also der Übergangswahrscheinlichkeit zur höheren Bahn auf Kosten der vollständigen Abtrennung eines Elektrons*, von Ar und von Cl^- in HCl zu Cl^- in KCl, von Br^- in HBr zu Br^- in KBr und von J in HJ zu J^- in KJ *ist also durch den Einbau ins Gitter bedingt.*

Molrefraktion der Anionen

Die in der Einleitung betonte mangelnde Eindeutigkeit bei der Verteilung der Elektronenzahlen dürfte, da wir jetzt Genaueres darüber wissen, behoben sein und wir können eine Neuberechnung der Molrefraktion der Alkalihalogenide vornehmen. Wir setzen die p-Werte der Resonanzlinie in den Zählern der Molrefraktion der Anionen jetzt gleich 0,22, 0,80 und 0,90 (anstatt früher 0,22, 0,25 und 0,28) für Cl^-, Br^- und J^- und die p-Werte der kontin. Absorption gleich 4,30, 4,30, 4,90 bzw. Ferner können wir auch die Genauigkeit der Abschätzung der Resonanzlinie noch etwas verbessern. In der früheren Berechnung hatten wir, in Anlehnung an NaCl und KCl, die Resonanzlinie gleich 1,6 mal der Wellenlänge des Schwerpunktes der kontin. Absorption angenommen. Tatsächlich ist dieses Verhältnis aber beim NaCl = 1,65, beim KCl = 1,62 gefunden. Dieses Abnehmen des Verhältnisses für dasselbe Ion mit wachsender Größe des Kations ist, wie sich aus der Genauig-

keit der Dispersionsformel ergibt, als reell anzusehen. Wir berechnen daher im folgenden für die Chloride die Resonanzlinien, indem wir die Wellenlänge mit folgenden Faktoren multiplizieren:

Cl Li 1,69
Na 1,65
K 1,62
Rb 1,60
Cs 1,57

Das bewirkt ein weiteres Abnehmen der zu großen Verfestigung, die wir früher für die rechte obere Ecke der Tab. 3 gefunden hatten. Dieselben Verhältniszahlen nehmen wir zur Berechnung der Bromide und Jodide.

Tab. 3 gibt die neuberechneten Molrefraktionen der Anionen wieder.

Tabelle 3

Molrefraktion der Anionen

Ion	Salz	Wellenlänge der Grenze	Schwerpunkt d. kontin. Abs.		Resonanzlinie		Molekularrefraktion
			λ_1	$\nu_1^2 \cdot 10^{-30}$	λ_2	$\nu_2^2 \cdot 10^{-30}$	
F	Li	744	674	19,58	—	—	2,02
	Na	820	750	16,00	—	—	2,73
	K	905	835	12,92	—	—	3,39
	Rb	1000	930	10,52	—	—	4,19
	Cs	976	906	10,96	—	—	3,93
Cl	Li	925	855	12,30	1445	4,31	6,78
	Na	990	920	10,64	1518	3,91	7,33
	K	1065	995	9,09	1612	3,46	9,17
	Rb	1090	1020	8,65	1632	3,38	9,62
	Cs	1146	1076	7,78	1689	3,16	10,69
Br	Li	965	895	11,23	1539	3,80	8,90
	Na	1024	955	9,88	1603	3,50	10,00
	K	1082	1012	8,79	1660	3,27	11,12
	Rb	1120	1050	8,16	1701	3,11	11,91
	Cs	1174	1104	7,39	1755	2,92	13,09
J	Li	1061	991	9,15	1794	2,86	13,40
	Na	1113	1043	8,25	1849	2,63	14,70
	K	1181	1110	7,30	1921	2,44	16,43
	Rb	1209	1139	6,94	1947	2,37	17,21
	Cs	1296	1220	6,04	2039	2,17	19,55

An der Molrefraktion der Kationen ändert sich, wie gleich ausgeführt werden soll, nichts. Wir geben daher die Tabelle

der berechneten und experimentellen Molrefraktion der Salze schon an dieser Stelle.

Tabelle 4

Berechnete Molekularrefraktion der Salze

	F	Δ	Cl	Δ	Br	Δ	J
Li	2,07	4,76	6,83	2,12	8,95	4,50	13,45
Δ	1,16		1,50		1,55		1,75
Na	3,23	5,10	8,33	2,17	10,50	4,70	15,20
Δ	2,75		3,03		2,76		3,29
K	5,98	5,88	11,36	1,90	13,26	5,23	18,49
Δ	2,07		2,04		2,29		2,14
Rb	8,05	5,35	13,40	2,15	15,55	5,08	20,63
Δ	3,58		3,72		3,69		4,52
Cs	11,63	5,49	17,12	2,12	19,24	5,91	25,15

Tabelle 5

Experimentelle Molekularrefraktionen [1])

	F		Cl		Br		J
Li	2,34	5,25	7,59	2,97	10,56	5,42	15,98
	0,68		0,98		1,00		1,10
Na	3,02	5,50	8,52	3,04	11,56	5,51	17,07
	2,15		2,33		2,42		2,68
K	5,17	5,68	10,85	3,14	13,98	5,77	19,75
	1,58		1,70		1,80		1,96
Rb	6,74	5,81	12,55	3,23	15,78	5,93	21,71
	2,77		2,70		2,68		2,56
Cs	9,51	5,74	15,25	3,21	18,46	5,81	24,27

Die beiden letzten Tabellen zeigen, daß jetzt die Übereinstimmung der *Absolutzahlen* in der rechten oberen Ecke wesentlich besser ist als früher. Auch der *Gang der Differenzen* in den Vertikalspalten ist noch um einiges besser geworden. Die Übereinstimmung ist jetzt auf jeden Fall so gut, wie man sie auf Grund der wenigen einfachen, der Berechnung zugrunde gelegten Tatsachen überhaupt erwarten kann.

Molrefraktion der Kationen

Die Wellenlänge λ_0 der Grenze der kontinuierlichen Absorption der Kationen wird berechnet aus

$$\lambda_0 = \frac{289}{Q_I - Q_g} \cdot 1000 \text{ Å.-E.},$$

1) K. Spangenberg, Ztschr. f. Krist. 57. S. 494. 1923.

wobei Q_I die Ionisierungsenergie der Kationen, Q_g der Coulombsche Anteil der Gitterenergie bedeuten. Die Ionisierungsenergien von K^+ und Na^+ konnten dabei aus den Dispersionsformeln mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden. Die entsprechenden Werte für Rb^+ und Cs^+ dagegen waren auf Grund von Analogiebeziehungen zu K^+ und Na^+ geschätzt worden. Die mit dieser Schätzung bestimmten Molekularrefraktionen der beiden Kationen stimmten dann tatsächlich mit den von Fajans und Joos angegebenen Werten überein.

Inzwischen hat Mohler[1]) diesbezügliche kritische Elektronengeschwindigkeiten beobachtet, die in Tab. 6 wiedergegeben sind.

Tabelle 6

Beobachtete kritische Elektronengeschwindigkeiten

	Li	Na	K	Rb	Cs	Beobachtete Effekte
1.	54 ± 2	35 ± 2	19 ± 1	16,0 ± ,5	14 ± 2[2])	Strahlung; verstärkte Ionisation; Funkenlinien bei großer Stromdichte
2.			23 ± 1	21,6 ± ,5		Erhöhte Strahlung; Funkenlinien bei großer Stromdichte verstärkt
3.		44 ± 2	28 ± 1[2])	25,2 ± 1	21,5 ± 1[2])	Funkenlinien bei geringer Stromdichte

Die Werte in Zeile 1 sind nach Mohler anzusehen als die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Elektron aus der Edelgasschale des normalen Atoms zu entfernen (im folgenden V_1 genannt). Sie entsprechen also einer Art Röntgenabsorption und interessieren hier nicht weiter. Zeile 2 (im folgenden mit V_2 bezeichnet) könnte nach Mohler die Ionisierungsarbeit des bereits einmal ionisierten Atoms ($Rb^+ \rightarrow Rb^{++}$), also die Seriengrenze des Funkenspektrums darstellen, während Zeile 3 dann die Arbeit der doppelten Ionisation ($Rb \rightarrow Rb^{++}$) angäbe. Auf Grund dieser Deutung gibt Mohler die vollständigere

1) Mohler, Scientific Papers of the Bureau of standards, Nr. 505 20. S. 167. 1925. Den Hinweis hierauf verdanke ich Hrn. Rusch.

2) Neuere Messungen mit verbesserter Methode ergaben 13,0, 32 und 21,5 Volt (Mohler, Phys. Rev. 27. S. 515. 1926). Für den Hinweis hierauf bin ich Hrn. Prof. Foote zu Dank verpflichtet.

Tab. 7. Eingeklammerte Werte sind nicht beobachtet, sondern mit Hilfe der übrigen Messungen errechnet.

Tabelle 7

Element	V_1	V_2	V_3	Ionisierungsarbeit des Atoms
Li	54	(62,1)	(67,5)	5,4
Na	(31,5)	38,9	44	5,1
K	19,0	23,7	28	4,3
Rb	16,0	21,0	25,2	4,2
Cs	13,0	17,6	21,5	3,9

In dieser Tabelle fällt zunächst der Li-Wert von 62 Volt auf. Er sollte nach Mohler das Ionisierungspotential des Li^+ (Seriengrenze des ersten Funkenspektrums) sein. Tatsächlich ist dieser Wert aber von Schüler[1]) aus dem Li^+-Spektrum zu 80 ± 4 Volt bestimmt worden. Die von Mohler angegebenen Kurven zeigen denn auch (vgl. Fig. 7 der zitierten Arbeit) in der Gegend von 80 Volt einen in der Tabelle nicht vermerkten Knick. Andererseits findet Schüler für das Resonanzpotential von Li^+ 64 ± 4 Volt, also einen Wert, den Mohler für das Ionisierungspotential angibt.

Dazu kommt, daß die mit V_3 bezeichneten Werte ziemlich genau mit den von uns früher geschätzten (vgl. Tab. 8) zusammenfallen. Die letzteren können aber, wie aus dem Gang der Darstellung und aus der guten Übereinstimmung der mit ihrer Hilfe berechneten Molrefraktionen der Kationen mit den von Fajans und Joos geschätzten Zahlen hervorgeht, nur die Seriengrenze des Funkenspektrums bedeuten. Nun scheint die Zuordnung der V_1 nach Mohler ziemlich sicher, während er die Deutung der V_2 und V_3 nur mit Vorbehalt gibt. Es frägt sich daher, ob nicht etwa die unter V_2 angegebenen Werte überhaupt als Resonanz- und entsprechend die V_3 als Ionisierungspotentiale des bereits einmal ionisierten Atoms angesehen werden müssen. Da sind zunächst die von Mohler angeführten mit den V_2 verbundenen Merkmalen: „Erhöhte Strahlung, Funkenlinien verstärkt bei großer Stromdichte". Sie vertragen sich gut mit der Annahme einer Anregung der Resonanzlinie durch den ersten Elektronenstoß

1) H. Schüler, Z. S. f. Phys. 37. S. 568. 1926.

und einer stufenweisen Anregung weiterer Funkenlinien bei genügender Stromdichte. Bei den unter V_3 angefürten Elektronengeschwindigkeiten findet Mohler „Funkenlinien bei kleiner Stromdichte", was ebenfalls im Sinne einer Deutung dieser Werte als der Ionisierungspotentiale sprechen kann.

Nimmt man die hier vorgeschlagene Deutung (V_2-Resonanzspannung, V_3-Ionisierungsspannung des einfach ionisierten Atoms) an, so ergibt sich für die Ausdehnung der Serien der Alkalifunkenspektren, soweit sie nicht vom Grundterm ausgehen, als obere Grenze die Differenz $V_3 - V_2$. Für das K^+ ergäbe sich danach ein Wert von etwa 5 Volt. Dies scheint, wie Hr. Schüler mir auf Grund eigener Aufnahmen mitteilen konnte, tatsächlich zuzutreffen. Für die übrigen Alkalien ergeben sich die in Tab. 8, Zeile 4 zusammengestellten Werte,

Tabelle 8

	Li	Na	K	Rb	Cs	
V_3	80	44	28	25,2	21,5	gem. von Mohler, Li von Schüler
V_3		39,5	29,5	25,0	21,7	früher von uns geschätzt
V_2	64	38,9	28,0	21,6	17,6	gem. von Mohler, Li von Schüler
$V_3 - V_2$	16	5,1	5,0	3,6	3,9	
$E_3 - E_2$	4,0	5,5	3,3	3,3	3,5	

während Zeile 5 die Differenz zwischen Ionisierungsspannung E_3 und Resonanzspannung E_2 des entsprechenden Edelgases enthält. Das Verhältnis beider beträgt für Li^+/He, wie zu erwarten, nahezu 4. Bei K^+, wo der Einfluß der Kernladung schon durch die K- und L-Schale abgeschirmt ist, ist das Verhältnis schon kleiner als 2 und bei Rb^+ und Cs^+ nahezu 1. In jedem Falle aber bleibt die Differenz $V_3 - V_2$ größer als die entsprechende $E_3 - E_2$. Die Annahme Mohlers, die Differenzen $V_3 - V_2$ seien so klein, daß sie innerhalb seiner Beobachtungsfehler lägen, trifft also kaum zu. Wir können somit die von Mohler gemessenen Werte (V_2) wohl als die Ionisierungsspannung der Alkaliionen ansehen. Die zur Berechnung der Molrefraktion von Cs^+ und Rb^+ benutzten Werte können als hinreichend genau betrachtet werden und lediglich der Wert für Li^+ der früheren Schätzung erweist

sich als falsch. Aber gerade dort war ja auch die Extrapolation von K aus zweifelhaft. Die früher berechneten Molrefraktionen der Kationen bleiben somit bestehen, nur die des Li-Ions kommt wesentlich kleiner heraus (0,05 statt 0,20).

Zusammenfassung

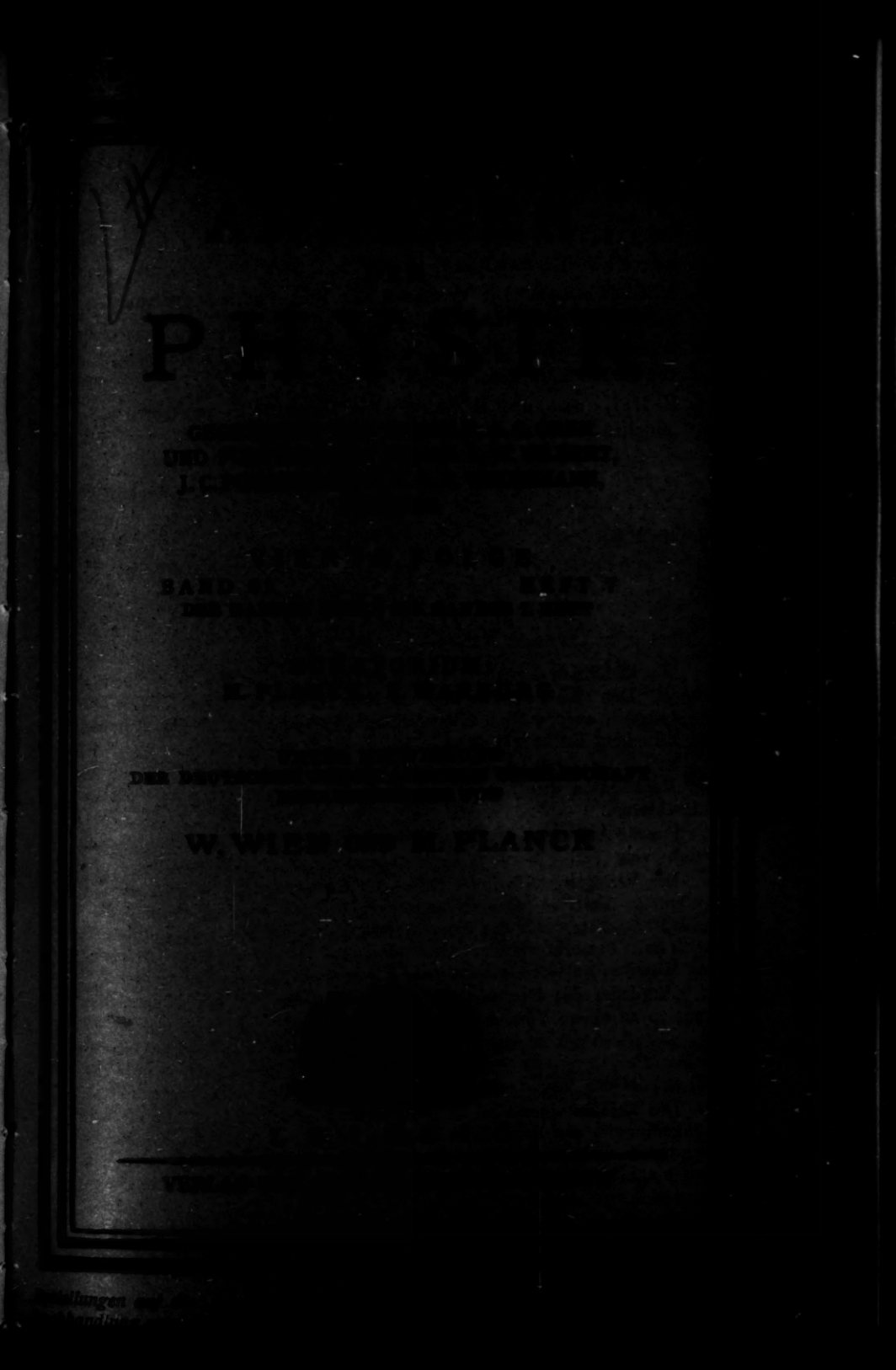
Die Übergangswahrscheinlichkeit zur höheren Bahn (Resonanzlinie) wird bei den Halogenionen durch den Einbau in Kristallgitter auf Kosten der vollständigen Abtrennung eines Elektrons erhöht. Ferner nimmt sie, ebenfalls auf Kosten der vollständigen Loslösung, mit wachsendem Atomgewicht zu. Unter Zugrundelegung der neuen p-Werte und auf Grund einer genaueren Schätzung der „Resonanzlinien" werden die früher für die Molrefraktionen der Alkalihalogenide berechnete n Werte neu bestimmt. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung wird dadurch für den früher weniger guten Teil der Tab. 4 (rechte obere Ecke) verbessert. Der Anteil des Kations zur Molrefraktion konnte früheren Rechnungen entnommen werden, da eine Diskussion der von Mohler gefundenen kritischen Elektronengeschwindigkeiten, die zu einer von der von Mohler vorgeschlagenen verschiedenen Deutung führt, die früher für die Seriengrenzen der Alkalifunkenspektren geschätzten Werte bestätigt und über die p-Werte hier keine Unsicherheit bestand.

Hrn. Prof. K. F. Herzfeld danke ich bestens für seine freundlichen Ratschläge.

Potsdam, Astrophys. Observatorium, August 1926.

(Eingegangen 31. August 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



1926 № 23

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Die Reflexion Hertzscher Wellen an ferromagnetischen Drahtgittern;* *von W. Arkadiew*

§ 1. Über die Absorption bei der Reflexion

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Formel erhalten, die den Reflexionskoeffizienten P der auf ein ferromagnetisches Metall senkrecht fallenden Energie darstellt:

$$P = 1 - \frac{W}{\pi c}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}, \tag{1}$$

hier stellen ε_0 und μ_0 die Dielektrizität und die Permeabilität des Mediums dar, in welchen die Reflexion stattfindet, und W ist der in elektromagnetischen CGS.-Einheiten ausgedrückte Widerstand von 1 cm² der spiegelnden Oberfläche für den Wechselstrom von der Periode T der einfallenden Welle. Dieser Widerstand ist gleich:

$$W = 2\pi\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}, \tag{2}$$

wobei μ_k die scheinbare Permeabilität und σ die Leitfähigkeit des Metalls bedeuten. Die von 1 zu subtrahierende Größe ist die Absorption bei der Reflexion α. Sie ist dem Wechselstromwiderstande eines Leiters proportional, der seinerseits der von mir früher[2]) betrachteten Funktion

$$s' = \sqrt{\frac{\mu_k}{\lambda}} = \sqrt{f}$$

proportional ist. Die letztere Größe ergibt zur Untersuchung eine bequeme Art des magnetischen Spektrums. Darum kann die Messung der Abhängigkeit der Größe P von λ Material zu einer bequemen Bearbeitung bieten.

Hier unterscheidet sich aber P von 1 so wenig, daß schon in Wärmewellen der Unterschied $\alpha = 1 - P$ viel kleiner, als

1) Ztschr. f. Physik 38. S. 908. 1926.
2) Ztschr. f. Physik 27. S. 37. 1924.

der Beobachtungsfehler ist; in den Hertzschen Wellen aber, wo die magnetischen Spektra das größte Interesse darbieten, beträgt die Absorption α nur einige Zehntausendstel. Darum strebt man danach diesen Unterschied zu vergrößern.

1. Man kann dazu den Spiegel in ein Dielektrikum eintauchen; aus (1) folgt, daß α damit $\sqrt{\varepsilon_0}$-mal vergrößert wird.

2. Mittels der wiederholten Reflexion zwischen zwei parallelen Spiegeln kann man α mehrmals vergrößern; nach den n Spiegelungen haben wir $P^n = 1 - n\alpha$; bei Wasserfüllung beträgt der Unterschied $n\sqrt{\varepsilon_0}\alpha = 9n\alpha$.

3. Man erregt die Hertzschen Wellen in einem Hohlraum mit Wänden aus dem zu untersuchenden Metall und man mißt die Erwärmung eines dort eingeschlossenen Thermoelementes. Die Erwärmung wird desto größer sein, je kleiner die Absorption der Wände α und folglich, je größer die Lebensdauer der in dem Hohlraum ausgestrahlten Energie ist, d. h. die elektrische Reverberation.

4. Die vierte Methode ist auf der Vergrößerung des Widerstandes W begründet. Man nimmt nicht die glatte Oberfläche, sondern man ersetzt den Spiegel durch eine mit parallelen, dünnen geraden Drähten bespannte Ebene (Hertzsche Gitter). Schon Hertz hat gezeigt, daß die Gitter mit nicht zu selten gespannten Drähten für die entsprechend polarisierten Wellen undurchsichtig sind, und daß sie die elektromagnetische Energie praktisch ebenso gut reflektieren, wie eine ununterbrochene Metalloberfläche. Das heißt, daß die Ströme, die unter dem Einfluß des elektrischen Feldes der Wellen in den Gitterdrähten entstehen, die gleiche reflektierende Wirkung ausüben, wie die Ströme in glatten Platten, und daß die gesamte Elektrizitätsmenge, die in den Drähten fließt, derjenigen in der Spiegeloberfläche gleich ist. Die Wärmewirkung dieser Ströme ist um so größer, je größer der Widerstand des Leiters ist, in welchem sie fließen. Deshalb kann man das Reflexionsvermögen des Gitters zu berechnen versuchen, indem man in dem Ausdruck (1) statt W des Spiegels den Widerstand von 1 cm² des Drahtgitters einsetzt. Falls der Abstand der parallelen Drähte a ist, so wird die Anzahl der Drähte auf 1 cm des Gitters $1/a$ sein. Ist der Wechselstromwiderstand von 1 cm jeden Drahtes w', so ist der Wider-

stand von 1 cm² des Gitters gleich $a w'$. Darum ist der Reflexionskoeffizient eines genügend dichten Gitters bei $\varepsilon_0 = \mu_0 = 1$ gleich

$$P = 1 - \frac{a w'}{\pi c} . \tag{3}$$

Falls der Drahthalbmesser b viel größer als die Tiefe des Eindringens der Wellen in das Metall ist, so ist $w' = \frac{W}{2\pi b}$, was für Drähte von gewöhnlicher Dicke gilt.

Darum ist

$$P = 1 - \frac{a W}{2\pi^2 b c} \tag{4}$$

oder

$$P = 1 - \frac{a}{\pi b c}\sqrt{\frac{\mu_2}{\sigma T}} . \tag{5}$$

Später werden wir sehen, daß dieselbe Formel sich auch aus der Gittertheorie ergibt. Aus Gesagtem geht hervor: *die Absorption bei der Reflexion von einem dichten Gitter ist um soviel-mal größer, als bei der Reflexion von einem Spiegel, um wieviel-mal die Spiegeloberfläche größer als die Drahtoberfläche im gegebenen Gitter von denselben Dimensionen ist.*

Das gestattet zu berechnen, daß die Absorption bei der Reflexion von einem Gitter aus Drähten von 0,02 mm Durchmesser bei 1 mm Abstand voneinander $100/2\pi \cong 16$ mal größer ist, als diejenige eines Spiegels aus demselben Metall.

§ 2. Theorie der ferromagnetischen Hertzschen Gitter

Falls das Gitter nicht genügend dicht ist und einen Teil der Energie durchläßt, so verlieren die gewonnenen Formeln ihre Bedeutung. In diesem Fall benutzt man die Gittertheorie von Gans[1]), die voraussetzt, daß die Größe b gegen a klein ist, und daß a gegen die Länge $\lambda = cT$ der einfallenden Welle ihrerseits klein ist.

Aus der Gleichung von Gans (64) folgt, daß das Reflexionsvermögen des Gitters

$$P = \frac{1}{u^2 + (1+v)^2} \tag{6}$$

ist, wobei u und v aus der Gleichung

$$u - iv = \frac{2a}{\lambda}\left(\lg\frac{a}{2\pi b} + \tau_0\right) \tag{7}$$

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 61. S. 447. 1920; 66. S. 427. 1921.

zu bestimmen sind. Die Größe τ_0 ist in der ersten Arbeit von Gans (1920) für $\mu = 1$ gegeben, d. h. für unmagnetische Drähte. In der zweiten Arbeit gibt er die Formeln für $\mu \neq 1$; das ist aber auch nicht genug, da die magnetische Leitfähigkeit ϱ dabei außer acht gelassen ist. Man kann das tun, wenn man die Grundgleichungen, die Gans benutzt, durch die vervollständigten[1]) Gleichungen des elektromagnetischen Feldes ersetzt. In diesem Fall haben wir für sinusoidale Vorgänge in dem elektromagnetischen Maß:

$$\text{rot}\, H = \varepsilon' \frac{\partial E}{\partial t}, \tag{8}$$

$$-\text{rot}\, E = \mu' \frac{\partial H}{\partial t}, \tag{9}$$

wobei

$$\varepsilon' = \varepsilon - i\sigma', \quad \sigma' = 2\sigma T, \quad \mu' = \mu - i\varrho', \quad \varrho' = 2\varrho T$$

sind. Differenziert man (8) nach t und bildet man den Wirbel von (9), so findet man

$$\varepsilon' \mu' \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \Delta E. \tag{10}$$

Die Gitterdrähte und der elektrische Vektor sind der z-Achse parallel. Darum $E = E_z$. Setzt man

$$E_z = U e^{i 2\pi n t}, \tag{11}$$

so findet man aus (10), daß

$$k^2 U + \Delta U = 0, \tag{12}$$

wo

$$k^2 = \frac{4\pi^2}{T^2} \varepsilon' \mu' \tag{13}$$

ist. Für das Metall von Drähten bei Hertzschen Wellen ist ε gegen σ' sehr klein. Deshalb ist

$$k^2 = -i \frac{4\pi^2}{T^2} \sigma' \mu'. \tag{14}$$

U hängt von z nicht ab. Das Integral der Gleichung (12) stellt Gans in der Form

$$U = C_0 J_0(kr) + C_1 J_1(kr) \cos\vartheta + \ldots \tag{15}$$

---

1) W. Arkadiew, Phys. Ztschr. 14. S. 928. 1913; Ztschr. f. Phys. 27. S. 37. 1924. Auch O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys., Ergänz.-Bd., Kap. XVII, 1926.

dar, wo r und ϑ Polarkoordinaten auf der xy-Ebene sind, deren Pol der Schnittpunkt der Drahtachse mit jener Ebene ist, C die Konstanten und J die Besselschen Funktionen bedeuten. Die Grenzbedingungen drücken die Stetigkeit an der Oberfläche des Drahtes der tangentiellen Komponenten von E und H aus. Falls im Drahtinnern U den Wert U_i und im Außenraum U_a hat, so wird die Stetigkeit von E gemäß (11) bei $r = b$ durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$U_i = U_a. \tag{16}$$

Aus der Gleichung (9) folgt, daß im Drahtinnern

$$\frac{1}{\mu'}\frac{\partial E_{zi}}{\partial r} = \frac{\partial H_{\phi i}}{\partial t}$$

und im Außenraum

$$\frac{\partial E_{za}}{\partial r} = \frac{\partial H_{\phi a}}{\partial t}.$$

An der Oberfläche ist $H_{\phi i} = H_{\phi a}$; darum ist bei $r = b$

$$\frac{1}{\mu'}\frac{\partial U_i}{\partial r} = \frac{\partial U_a}{\partial r}. \tag{17}$$

U_a stellt bei Gans eine Funktion von φ_1, φ_2 und φ_3 dar, so daß

$$U_a = \alpha\varphi_1 + \beta + \gamma\varphi_2 + \delta\varphi_3.$$

Bei $r = b$ ist

$$\varphi_1 = 0; \qquad \varphi_2 = \lg\frac{\pi b}{a}; \qquad \varphi_3 = 2b\cos\vartheta;$$

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial r} = 2\cos\vartheta; \qquad \frac{\partial\varphi_2}{\partial r} = \frac{1}{b}; \qquad \frac{\partial\varphi_3}{\partial r} = 0.$$

Gemäß (15) und (16) erhalten wir, wenn wir uns auf die ersten zwei Glieder der Reihe (15) beschränken,

$$\beta + \gamma\lg\frac{\pi b}{a} + 2b\delta\cos\vartheta = C_0 J_0(kb) + C_1 J_1(kb)\cos\vartheta$$

und mittels (17)

$$2\alpha\cos\vartheta + \frac{\gamma}{b} = C_0\frac{k}{\mu'}J_0(kb) + C_1\frac{k}{\mu'}J_1'(kb)\cos\vartheta.$$

Die Koeffizienten bei $\cos\vartheta$ sind gleich; darum erhalten wir vier Gleichungen, aus deren C_0 und C_1 leicht eliminiert werden können. Da τ_0 gleich dem Bruch

$$\tau_0 = \frac{\beta + \gamma\lg\frac{\pi b}{a}}{\gamma}$$

ist, so finden wir im Resultat der Elimination von C_0 und C_1

$$\tau_0 = \frac{\mu'}{k\,b}\,\frac{J_0(k\,b)}{J_0'(k\,b)} = -\,\frac{\mu'}{k\,b}\,\frac{J_0(k\,b)}{J_1(k\,b)}\,.$$

In der Arbeit von Wwedensky[1]) finden wir die Tafeln und Kurven zur Berechnung des Widerstandes w' und der Selbstinduktion L_i der Drähte aus den ferromagnetischen Metallen bei verschiedenen μ und ϱ für die Frequenz $\nu = 2\pi/T$. Die Werte w' und L_i bestimmt man aus der Gleichung

$$\frac{w' + i\,\nu\,L_i}{w} = \frac{k\,b}{2}\,\frac{J_0(k\,b)}{J_1(k\,b)}\,,$$

wo w den Gleichstromwiderstand bedeutet. Hieraus

$$\tau_0 = -\,\frac{2\,\mu'}{k^2\,b^2}\,\frac{w' + i\,\nu\,L_i}{w}\,.$$

Substitutiert man k^2 aus (14), so erhält man:

$$\tau_0 = \frac{T\,w}{4\,\pi}\,(B - i\,A), \tag{18}$$

wo

$$A = \frac{w'}{w} \quad \text{und} \quad B = \frac{\nu\,L_i}{w}\,. \tag{19}$$

Setzt man den Ausdruck von τ_0 aus (18) in (7) ein, so haben wir:

$$u = \frac{2\,a}{\lambda}\,\lg\frac{a}{2\,\pi\,b} + h\,B \quad \text{und} \quad v = h\,A, \tag{20}$$

wobei

$$h = \frac{a\,w}{2\,\pi\,c} = \frac{a\,\omega}{6\,\pi\cdot 10^9}\,. \tag{21}$$

Hier stellt ω in Ohm den Widerstand von 1 m des Drahtes dar. Die Werte A und B können aus den Tabellen von Schillerow in der Arbeit von Wwedensky nach den Parametern

$$\frac{\varrho'}{\mu} \quad \text{und} \quad \varkappa = b\sqrt{\frac{\pi\,\mu\,\nu\,\sigma}{2}} = \sqrt{\frac{\pi\,\mu}{w\,T}} = 97{,}2\sqrt{\frac{\mu}{\omega\,\lambda}} \tag{22}$$

entnommen werden.

Bei großen $\varkappa$ (Größenordnung von 10 und mehr) ist

$$A = \sqrt{\frac{\pi\,\mu_k}{w\,T}} \quad \text{und} \quad B = \sqrt{\frac{\pi\,\mu_n}{w\,T}}\,, \tag{23}$$

wo

$$\mu_k = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho',\ \mu_n = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho' \quad \text{und} \quad \varrho' = 2\,\varrho\,T. \tag{23'}$$

1) B. Wwedensky, Ztschr. f. Phys. 34. S. 309. 1925.

Falls der Drahtwiderstand w unendlich klein ist und $\sigma = \infty$, so verschwinden die Glieder mit w und u erhält den Wert

$$u_0 = \frac{2a}{\lambda} \lg \frac{a}{2\pi b} . \tag{24}$$

P ist gleich

$$P_0 = \frac{1}{1 + u_0^2} \tag{25}$$

und

$$u = u_0 + hB. \tag{26}$$

Falls die Drähte genügend dick sind, so finden wir auf Grund von (19) und (23), daß

$$w' = \frac{1}{b} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}},$$

was bei $\varrho = 0$ und $\mu_k = \mu$ mit der bekannten Formel von Stefan-Rayleigh zusammenfällt. Bei dicken Drähten haben wir

$$v = hA = \frac{a}{2c} \sqrt{\frac{w \mu_k}{\pi T}} = \frac{5{,}15}{10^3} a \sqrt{\frac{\omega \mu_k}{\lambda}} . \tag{27}$$

Diese Größe, ebenso wie die ihr sehr nahestehende hB, ist sehr klein, von der Größenordnung 0,01; u_0 ist noch kleiner, von der Größenordnung 0,0001. Lassen wir u in (6) außer acht, so erhalten wir für den Reflexionskoeffizienten eines dichten Gitters $P = 1/(1 + 2v)$. Ziehen wir in Betracht, daß $v = hA = hw'/w = aw'/2\pi c$ ist, so finden wir

$$P = 1 - \frac{aw'}{\pi c},$$

was mit Formel (3) zusammenfällt. Da $w' = wA$ und $w = 1/\pi b^2 \sigma$ ist, so erhalten wir

$$P = 1 - \frac{a}{\pi b c} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}},$$

was mit dem in anderer Weise gewonnenem Ausdrucke (5) übereinstimmt.

Vergleicht man das Reflexionsvermögen von verschiedenen Gittern miteinander, so ist das Reflexionsvermögen des Gitters mit dem Widerstand Null sehr geeignet als Einheit zu nehmen. Bei $w = 0$ ist

$$v = hA = hB = 0 \quad \text{und} \quad P = P_0;$$

Das relative Reflexionsvermögen eines Gitters $R = P/P_0$ ist

$$R = 1 - \frac{KP_0}{1 + KP_0}, \tag{28}$$

wo

$$K = 2h(A + u_0 B) + h^2(A^2 + B^2). \tag{29}$$

§ 3. Experimentaltatsachen

Die Messungen, die ich im Jahre 1914[1]) veröffentlicht habe und die von mir im Jahre 1924[2]) mit der Theorie zusammengestellt sind, ergeben eine befriedigende Übereinstimmung mit der Formel (28) im Falle von unmagnetischen Drähten, die in bezug auf λ genügend lang sind, d. h. die die Resonanz unmöglich machen.

In Fig. 1, die sich auf Drähte von 24,5 μ bezieht, ist mit den Kurven für $\lambda = 3$ cm und für $\lambda = 10{,}4$ cm die theoretische Abhängigkeit der Größe R von der Wurzel aus dem spezifischen Widerstande $\Omega = 1000 \cdot 2b \cdot \sqrt{\omega}$ dargestellt. Die eingetragenen Punkte bedeuten die aus dem Versuch gewonnenen Werte. Die Kurve für $\lambda = 30$ cm ist nach den Versuchspunkten gezogen. Die letzteren wurden bei einer Wellenlänge von 30 cm aus den Beobachtungen der Wirkung eines einzelnen Drahtes auf die Hertzschen Wellen zwischen gekreuzten Hertzschen Spiegeln gewonnen. Meine Versuche[1]) mit kürzeren Wellen haben gezeigt, daß der einzelne Draht die Kurven $R = f(\Omega)$ ergibt, die denjenigen, welche bei der Reflexion an undichten Hertzschen Gittern gewonnen wurden, analog sind.

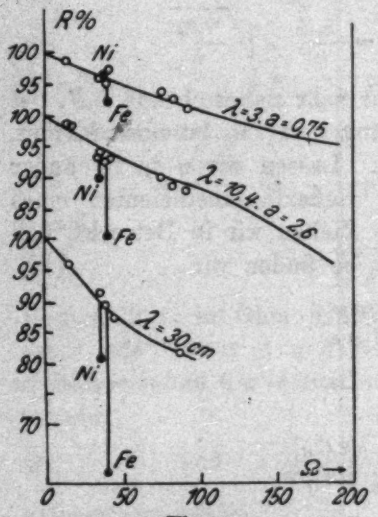


Fig. 1

1) Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914.
2) Ann. d. Phys. 75. S. 426. 1924.

Wir sehen, daß die Theorie und der Versuch in dem Falle von nichtmagnetischen Drähten fast übereinstimmende Resultate ergeben. Auf eben demselben Diagramm für Drähte von einem Durchmesser von 24,5 μ sind die Größen R für Eisen- und Nickeldrähte durch schwarzgedruckte Punkte dargestellt. Mit abnehmender Wellenlänge vermindert sich allmählich der Ausfall dieser Punkte aus den Kurven, was auf ein Abnehmen der magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Metalle bei Erhöhung der Frequenz des magnetischen Feldes schließen läßt. Augenscheinlich haben wir es hier mit einem Übergang zu jenem Verhalten ferromagnetischer Metalle bei elektromagnetischen Schwingungen zu tun, welches im Infrarot

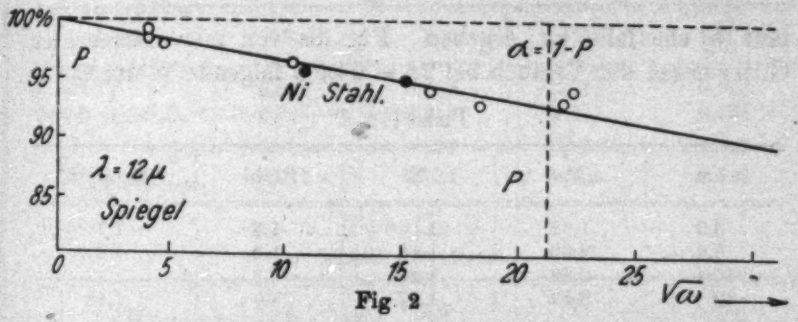


Fig. 2

und in Lichtstrahlen vorkommt, d. h. zu Abwesenheit magnetischer Eigenschaften. Dieses Verhältnis ist in Fig. 2 gegeben, wo das Reflexionsvermögen von Metallspiegeln für Wellen von 12 μ, welches von Hagen und Rubens[1]) gemessen wurde, dargestellt ist.

Aus den letzten Beobachtungen geht hervor, daß sich die Metalle in diesem Bereich des Spektrums entsprechend der aus (1) und (2) hervorgehenden Formel

$$P = 1 - 2\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}} \tag{1'}$$

verhalten, wobei für alle Metalle μ_k sich gleich 1 erweist. In der Tat liegen in Fig. 2 die Punkte für Stahl und Nickel auf einer gemeinsamen Kurve, die die Abhängigkeit von P von der Wurzel aus dem spezifischen Widerstand der Metalle darstellt.

1) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. 11. S. 873. 1903.

§ 4. Berechnung der magnetischen Koeffizienten der Gitterdrähte

Wenn die Punkte der magnetischen Spiegel hier ausfielen, d. h. wenn hier die Absorption α_M größer als bei nichtmagnetischen Metallspiegeln wäre, so würde das Verhältnis von α_M zu α eines nach seinem spezifischen Widerstande Ω^2 identischen nichtmagnetischen Metalles gleich $\sqrt{\mu_k}$ sein. Hieraus folgt, daß

$$\mu_k = \left(\frac{\alpha_M}{\alpha}\right)^2.$$

Für dichtbespannte Gitter müßte dieses Verhältnis

$$q = \frac{\alpha_M}{\alpha}$$

laut (5) ebenfalls $\sqrt{\mu_k}$ ergeben. Für die von mir untersuchten Gitter ergab der Versuch bei $2b = 24{,}5\,\mu$ folgende Werte von q:

Tabelle 1

λ cm	Fe	Ni	Stahl	Kruppin
3,0	1,62	1	1,3	1,1
5,6	2,06	1,18	1,3	1,2
10,4	2,88	1,45	2,3	1,4
30	3,57	1,87	—	1,45

Die Quadrate dieser Verhältnisse sind viel kleiner als die Permeabilität μ_k, die ich aus den Beobachtungen der Wellenabsorption an parallelen Drähten[1]) erhalten und in einer der letzten Arbeiten[2]) in systematischer Form dargestellt habe (vgl. hier Tabb. 4 und 5). Dies geschieht darum, weil die Absorption bei der Reflexion an Drahtgittern bei großen a, welche bei meinen Versuchen vorkamen, wo $a = \frac{\lambda}{4}$ war, nicht nur durch den Widerstand der Drähte, sondern größtenteils, wie dies aus (6), (7), (18) und (19) hervorgeht, durch ihre Selbstinduktion L_i bedingt ist, welche von μ_n, vgl. (23), abhängt; μ_n jedoch ist immer kleiner als μ_k, vgl. (23').

In folgendem werde ich von den aus R der Drahtgitter berechneten μ_n-Werten, die aus diesen Versuchen hervorgingen,

1) Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919.
2) Ztschr. f. Phys. 28. S. 11. 1924.

Gebrauch machen. Bei den Berechnungen ist es viel bequemer, nicht mit R, sondern mit der Funktion

$$KP_0 = \frac{1-R}{R} \tag{30}$$

zu tun zu haben [vgl. (28)]. In den folgenden Tabellen sind die Werte der Absorption des Eisens und Nickels α_M, ihre Werte $(KP_0)_M$ und die entsprechenden Werte für nichtmagnetische Drähte von gleichem Widerstand (235 und 210 Ohm auf 1 m) eingetragen, die aus den Kurven der Arbeit von 1914[1]) entnommen wurden. Der Durchmesser der Drähte betrug in allen Fällen 24,5 Mikronen.

Tabelle 2

Eisen 0,0245 mm

λ cm		3	5,6	11	30
$\mu = 1$, $\varrho = 0$	α	0,045	0,052	0,066	0,110
	KP_0	0,047	0,055	0,071	0,124
Fe	α_M	0,078	0,107	0,19	0,382
	$(KP_0)_M$	0,079	0,124	0,285	0,618

Tabelle 3

Nickel 0,0245 mm

λ cm		3	5,6	11	30
$\mu = 1$, $\varrho = 0$	α	0,042	0,049	0,063	0,105
	KP_0	0,044	0,051	0,067	0,117
Ni	α_M	0,042	0,058	0,091	0,196
	$(KP_0)_M$	0,044	0,062	0,100	0,244

Zur Berechnung bilden wir das Verhältnis p des Wertes $(KP_0)_M$ eines magnetischen Metalles zu KP_0 eines nichtmagnetischen. Nach (29) ist

$$p = \frac{A_M + u_0 B_M + \frac{h}{2}(A_M^2 + B_M^2)}{A + u_0 B + \frac{h}{2}(A^2 + B^2)}. \tag{31}$$

Hier kann man A und B bei $\mu = 1$ und $\varrho = 0$ leicht nach den bekannten Kurven von Zenneck berechnen; A_M wird nach den Werten μ_2 aus meinen Messungen der Drahtwellen-

1) Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914.

absorption berechnet, vgl. Tabb. 4 und 5; bei der Frequenz, die wir hier haben, kann man sich der Formeln bedienen:

$$A_M = 97{,}2\sqrt{\frac{\mu_k}{\omega\lambda}} + \frac{1}{4}, \tag{32}$$

$$B_M = 97{,}2\sqrt{\frac{\mu_n}{\omega\lambda}}. \tag{33}$$

Die unbekannte Größe B_M wird aus der Gleichung (31) folgendermaßen bestimmt:

$$B_M = \frac{u_0}{h} - \sqrt{\left(\frac{u_0}{h}\right)^2 - \mathfrak{S}}, \tag{34}$$

wo

$$\mathfrak{S} = 2\frac{Qp - A_M}{h} - A_M^2$$

und

$$Q = A + u_0 B + \frac{h}{2}(A^2 + B^2).$$

Die $\mathfrak{S}$-Werte sind von der Größenordnung 2000—200, und $u_0/\mathfrak{S}$ — von 250—350; infolge der Kleinheit der unter der Wurzel zu subtrahierenden Größe in (34) kann man B_M mit genügender Genauigkeit so bestimmen:

$$B_M = h\,\frac{h}{2u_0}$$

oder

$$B_M = \frac{Qp - A_M - \frac{h}{2}A_M^2}{u_0}. \tag{35}$$

§ 5. Ergebnisse

Auf Tabb. 4 und 5 in der Spalte „beobachtet" sind die Werte p und μ_k angeführt: die Werte $p = \frac{(KP_0)_M}{KP_0}$ sind aus den oben angegebenen Tabellen gewonnen und hier für etwas andere λ umgerechnet; die μ_k-Werte sind für einen Drahtdurchmesser von 24,5 Mikronen aus Tab. 1 der Arbeit für Drahtwellenabsorption[1]) interpoliert worden. In derselben Spalte sind die aus den Gleichungen (33) und (35) bestimmten Werte μ_n angegeben. Dort sind noch die aus μ_k und μ_n berechneten Werte von $\mu = \sqrt{\mu_k \mu_n}$ und $\varrho = \frac{\mu_k - \mu_n}{4T}$ angeführt. Diese experimentellen Werte von f, μ_n, μ und ϱ sind auf Fig. 3 durch Kreise bezeichnet. Die schwarzen Kreise beziehen

1) Ztschr. f. Phys. 28. S. 11. 1924.

sich auf Beobachtungen der Drahtwellenabsorption, die weißen — auf Messungen der Gitterreflexion, und die schwarz-weißen stellen die aus μ_λ und μ_n berechneten Werte von μ und ϱ dar.

In der Spalte „berechnet" sind die entsprechenden Größen gegenübergestellt, welche von mir aus der Theorie der magne-

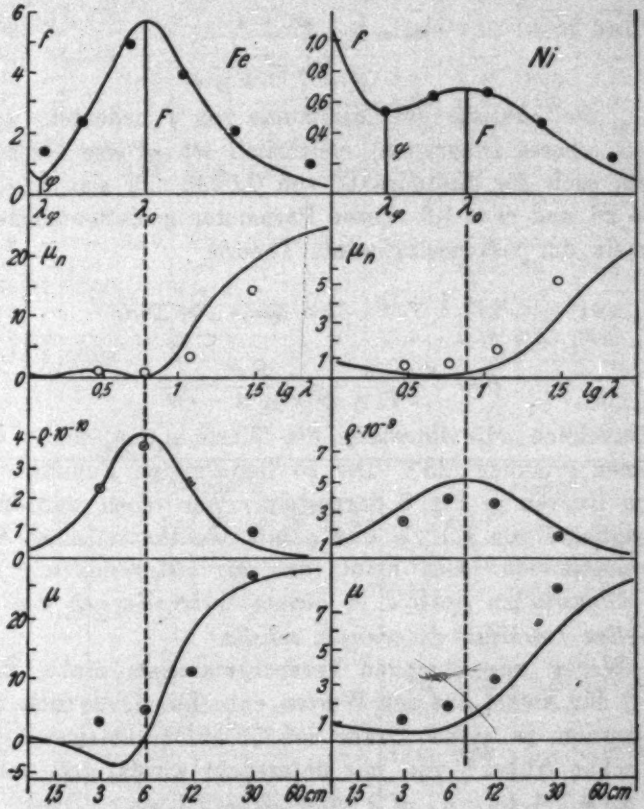


Fig. 3

tischen Dispersion berechnet wurden. Zu diesem Zweck wird für den gegebenen Draht die experimentelle Kurve des Spektrums

$$f = s'^2 = \frac{\mu_\lambda}{\lambda}$$

gezogen, und daraus werden auf die von mir früher[1]) beschriebene Weise die Spektralparameter gefunden, d. h. die

1) Ztschr. f. Phys. 27. S. 37. 1924.

Eigenwellenlänge der elementaren Magneten λ_0, die Permeabilität bei den unendlich langen Wellen μ_∞ und der Reibungsgrad der elementaren Magneten Θ; λ_0 ist die Abszisse von F, Fig. 3, d. h. des Maximums von f; ferner ist

$$\mu_\infty = \frac{\lambda_0^2}{\lambda_\varphi^2}$$

und

$$\Theta = 2\,\frac{\mu_\infty - 1}{F\lambda_0 - \frac{1}{F\lambda_0}},$$

wo λ_φ die Abszisse des Minimums von f bedeutet, was aus Fig. 3 (oberes Diagramm) ersichtlich ist. Diese Größen erwiesen sich für Eisendrähte von 0,0245 mm als: $\lambda_0 = 6$ cm, $\mu_\infty = 28$ und $\Theta = 1{,}6$. Diese Parameter gestatten mittels der Formeln der viskoseelastischen Theorie [1])

$$\mu = 1 + (\mu_\infty - 1)\,\frac{1 - \nu^2}{\Theta^2\nu^2 + (1 - \nu^2)^2} \tag{36}$$

und

$$\varrho = \frac{\mu_\infty - 1}{2\,T_0}\,\frac{\Theta\nu^2}{\Theta^2\nu^2 + (1 - \nu^2)^2} \tag{37}$$

zu berechnen, die ihrerseits die Werte μ_k, μ_n und f zu bestimmen erlauben (23'). Die so berechneten Funktionen sind durch Kurven in Fig. 3 dargestellt. Wir sehen, daß die Versuchspunkte von f, μ_n, μ und ϱ mit den theoretischen Kurven übereinstimmen. Das heißt, daß *die viskoseelastische Theorie der magnetischen Spektra in diesem Spektralbereich den experimentellen Tatsachen zu genügen scheint.*

Wegen ungenügenden Versuchsmaterials mußte man μ_k und f für Nickel aus den Werten entnehmen, die sich auf die Absorption in einem Draht von 53 μ Durchmesser beziehen, der schon früher [2]) von mir untersucht wurde; ich nahm für ihn $\lambda_0 = 7{,}4$ cm, $\mu_\infty = 9$ und $\Theta = 3{,}2$ an. Dieser Draht stammte aus derselben Firma (Hartmann & Braun), wie auch derjenige von 24,5 μ, von welchem das Gitter auf die Reflexion hin untersucht worden war. Die magnetischen Eigenschaften dieser Drähte waren ungefähr dieselben. So beträgt μ_k bei $\lambda = 10{,}63$ cm 6,7 für den ersten, und 5,9 für den zweiten Draht.

1) Phys. Ztschr. 14. S. 928. 1913. Hier ist $\nu = \lambda_0/\lambda$ und $T_0 = \lambda_0/c$.
2) Ztschr. f. Phys. 28. S. 11. 1924.

Tabelle 4

Eisen. $\lambda_0 = 6$ cm; $\mu_\infty = 28$; $\Theta = 1{,}6$

λ cm	lg λ	beobachtet						berechnet				
		μ_λ	f	p	μ_n	$\varrho \cdot 10^{-10}$	μ	μ	$\varrho \cdot 10^{-10}$	μ_λ	μ_n	f
1,25	0,10	—	—	—	—	—	—	0	0,36	0,60	0	0,48
1,30	0,11	1,9	1,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,0	0,30	—	—	—	—	—	—	−1,54	1,15	3,70	0,64	1,85
2,30	0,36	5,5	2,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	0,48	—	—	1,68	0,92	2,27	3,15	−3,21	2,25	10,0	1,02	3,37
3,73	0,57	—	—	—	—	—	—	−3,68	3,04	15,9	0,84	4,27
4,5	0,65	—	—	—	—	—	—	−3,08	3,70	22,7	0,48	5,02
4,82	0,68	23,5	4,88	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	0,78	—	—	2,35	0,85	3,65	5,06	1,0	4,2	33,8	0,030	5,60
7,5	0,88	—	—	—	—	—	—	6,49	3,88	39,8	1,00	5,30
10,63	1,03	41,5	3,94	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	1,08	—	—	3,40	3,05	2,50	11,5	17,8	2,23	43	7,4	3,58
20	1,30	—	—	—	—	—	—	24	0,91	39	14,8	1,95
23,8	1,36	47,5	2,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1,48	—	—	5,00	14,1	0,93	26,8	26,1	0,42	35,8	19,0	1,19
60	1,78	—	—	—	—	—	—	27,5	0,11	32,1	23,5	0,53
72,7	1,86	71,2	0,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 5

Nickel. $\lambda_0 = 7{,}4$ cm; $\mu_\infty = 9$; $\Theta = 3{,}2$

λ cm	lg λ	beobachtet						berechnet				
		μ_λ	f	p	μ_n	$\varrho \cdot 10^{-9}$	μ	μ	$\varrho \cdot 10^{-9}$	μ_λ	μ_n	f
1,48	0,17	—	—	—	—	—	—	0,77	1,56	0,94	0,63	0,64
1,85	0,27	—	—	—	—	—	—	0,69	—	1,0	0,48	0,55
2,31	0,36	1,22	0,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,47	0,39	—	—	—	—	—	—	0,59	3,0	1,26	0,28	0,52
3,0	0,48	—	—	1,0	0,74	2,4	1,12	—	—	—	0,18	—
3,7	0,57	—	—	—	—	—	—	0,52	4,18	2,20	0,12	0,59
4,82	0,68	3,0	0,62	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	0,78	—	—	1,25	0,88	3,9	1,88	—	—	—	—	—
7,4	0,87	—	—	—	—	—	—	1,00	5,09	5,2	0,19	0,69
10,63	1,03	6,7	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	1,08	—	—	1,60	1,46	3,58	3,2	—	—	—	0,60	—
14,8	1,17	—	—	—	—	—	—	2,92	4,18	9,15	0,93	0,62
23,8	1,38	11,0	0,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1,48	—	—	2,1	5,35	1,78	8,2	—	—	—	3,4	—
37	1,57	—	—	—	—	—	—	6,8	1,56	11,6	3,95	0,31
72,7	1,86	18,0	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74	1,87	—	—	—	—	—	—	8,43	0,48	11,1	6,4	0,15

Bei Eisen sowie bei Nickel ergeben die Messungen an Gittern für $3 < \lambda < 6$ cm die Werte $\mu_n < 1$. Es wäre interessant, die Genauigkeitsgrade dieser Resultate zu bestimmen. Sie werden durch die Genauigkeit der Messung von q und p

bedingt. Der relative wahrscheinliche Fehler bei der Bestimmung von q im Falle von Eisen, wenn $\lambda = 3$ cm ist, beträgt 8 Proz., und bei $\lambda = 11$ cm 2,5 Proz. Es ist leicht zu finden, daß

$$p = q \frac{R}{R_M},$$

woher

$$\frac{dp}{p} = \frac{dq}{q} \frac{1}{R_M}.$$

Hieraus ist der Fehler bei Bestimmung von p entsprechend 8 Proz. und 3 Proz. Aus (35) ist leicht abzuleiten, daß

$$\frac{dB_M}{B_M} = \frac{dp}{p} \frac{Qp}{Qp - A_M - \frac{h}{2} A_M^2}.$$

In unserem Fall ist der Faktor bei dp/p gleich 2,56, wenn $\lambda = 3$ cm ist, und 3,65, wenn $\lambda = 12$ cm ist, woher der Fehler bei Bestimmung von B_M entsprechend 20,5 und 11 Proz. beträgt. Infolgedessen liegt nach (33) der wahrscheinliche Wert von μ_n eines Eisendrahtes von 24,5 μ zwischen

0,6 und 1,3 bei $\lambda = 3$ cm

und

2,4 und 3,7 bei $\lambda = 12$ cm.

Aus der Theorie der magnetischen Dispersion folgt, daß es auf diesem Gebiet einen komplizierten Verlauf der Kurven gibt, vgl. Fig. 3; im Falle von Eisen müssen wir hier zwei tiefe Minima und ein Maximum haben; im Falle von Nickel — ein Minimum. Der Versuch zeigt diese Einzelheiten nicht; sie wären auch bei dem mangelnden Versuchsmaterial, über welches wir verfügen, kaum zu erwarten.

Messungen mit Gittern bei $\lambda = 30$ cm vorzunehmen erwies sich infolge der Riesenhaftigkeit, welche die ganze Anordnung dann annehmen würde, als unmöglich: bei der Höhe der Spiegel von 1 m müßte die Länge der Gitterdrähte mehrere Meter betragen. Deswegen begnüge ich mich für Wellen von 30 cm mit den Beobachtungen, welche sich auf Versuche mit schrägem Draht beziehen, der zwischen zwei gekreuzten Spiegeln gespannt war. Die von mir gewonnene große Anzahl der Kurven hat mir gezeigt (vgl. oben § 3), daß hier der Charakter der Erscheinung ganz derselbe ist, wie bei

der Reflexion an Gittern bei $a = \frac{\lambda}{4}$; um so mehr kann man in diesen beiden Fällen von der Gleichheit der Verhältnisse $p = \frac{K_M}{K}$ sprechen.

Bei der Analyse der Kurven f haben wir sie für elementare Spektralbanden gehalten; ebenso haben wir die bei $\lambda \cong 100$ cm liegende Bande vernachlässigt. Zieht man noch die geringe Genauigkeit der Werte von $1 - R = \alpha$ in Betracht, den Mangel an uns zur Verfügung stehendem Material, und daß letzteres sich auf nicht ganz gleiche Drähte bezieht, die auf die Reflexion der Wellen hin in den Jahren 1907—08, auf die Absorption hin im Jahre 1911 untersucht wurden, so ist die in Fig. 3 bemerkbare Abweichung der aus dem Versuch berechneten Punkte von den Kurven, die nach der Theorie der magnetischen Dispersion konstruiert sind, leicht zu verstehen.

§ 6. Zusammenfassung

Wegen der Unmöglichkeit der Absorptionsmessungen der Hertzschen Wellen bei ihrer Reflexion von Metallspiegeln wendet man sich zur Untersuchung der Reflexion an Hertzschen Gittern. Mittels der Theorie, die hier für den Fall der ferromagnetischen Drahtgitter erweitert ist, d. h. auf die Drähte, die die magnetische Leitfähigkeit ϱ und die Permeabilität μ besitzen, kann man die magnetischen Eigenschaften bei schnellen elektrischen Schwingungen berechnen.

Die Permeabilität μ und die Leitfähigkeit ϱ, die hier aus dem Versuch berechnet sind, fallen mit den Kurven, Fig. 3, zusammen, die aus der Theorie der magnetischen Dispersion [Formel (36) und (37)] konstruiert sind. Die dazu nötigen Parameter μ_∞, λ_0 und Θ wurden aus den Beobachtungen der Absorption der elektrischen Wellen an magnetischen Drähten entnommen.

Moskau, Magnetometrisches Laboratorium des Elektrot. Prüfungsinstituts, Februar 1926.

(Eingegangen 16. August 1926)

2. *Die Verteilung der Intensität in einer von positiven Strahlen ausgehenden Spektrallinie*[1]; *von M. C. Johnson*

Einleitung

Die Arbeiten von Wien und seinen Schülern[2]) haben gezeigt, daß positive Strahlen nach dem Durchgang durch eine durchlöcherte Kathode einfachere und besser zu übersehende Bedingungen für die Erregung von Spektrallinien geben als die gewöhnliche Entladungsröhre. Mit Rücksicht darauf ist die Spektroskopie der positiven Strahlen erschöpfend behandelt durch Stark, Wien und andere in bezug auf die Aufspaltung der Linien in homogenen elektrischen Feldern und die Verschiebung der Linien durch vergleichsweise homogene Geschwindigkeiten der Ionen in dem Strom der positiven Strahlen. Diese Arbeiten sind indessen meistens mit Prismen-Spektrographen ausgeführt.

Die vorliegende Abhandlung beschreibt einen Versuch, um die eingehendere Methode der Interferenzspektroskopie auf positive Strahlen anzuwenden und unter Hinzuziehung der Keilmethode Intensitätsverteilung in den Spektrallinien zu untersuchen, die von Merton herrührt.

Um große Starkeffekte auszuschließen, die von anderen Forschern beobachtet wurden, wurden die positiven Strahlen in eine Kammer geleitet, die entweder kräftefrei war oder bekannten elektrischen Kräften unterworfen wurde. Um große Doppeleffekte auszuschließen, wurde die Kammer so eng gemacht, daß sie als weiter Spalt wirkte, während die Achse des Kollimators des Spektroskops senkrecht stand zu den Kanalstrahlen.

---

1) Aus den Proceedings of the Physical Society of London 38. Teil 4. 15. Juni 1926.

2) Zusammengefaßt im Handbuch der Radiologie IV. S. 1. 1923. Vgl. auch Proc. Phys. Soc. 37. S. 324. 1925.

I.

Das in dem Beobachtungsraum von den positiven Strahlen ausgesandte Licht ist sehr schwach im Vergleich mit den gewöhnlichen spektroskopischen Lichtquellen. Sogar Aufnahmen mit Prismenapparaten früherer Beobachter erforderten Belichtungszeiten von mehreren Stunden. Um die Intensitätsverteilung in der Struktur einer weitgehend aufgelösten Spektrallinie zu messen, ist es nötig, verschiedene möglichst günstige Bedingungen zu vereinigen. Einige dieser Bedingungen bringen Fragen mit sich, über die unsere Einsicht widerspruchsvoll oder unsicher ist. Wir wollen hier die folgenden erörtern:

1. Die Auswahl von Röhre und Kathode, um die größte Intensität des Lichts der positiven Strahlen zu erhalten.
2. Die Beeinflussung der Intensität der untersuchten Linien im Vergleich mit der von anderen gleichzeitig auftretenden Spektren.
3. Die Haltbarkeit der Apparatur für Dauerbelastungen.
4. Die Empfindlichkeit der photographischen Platte für ein bestimmtes Spektralgebiet.
5. Gebrauch des Keils und der damit verbundenen Messungen.

1. Jede der nacheinander verwendeten Röhren bestand aus zwei Glasröhren von 30 und 5 cm Länge, die an die Endflächen einer Scheibe, welche die Kathode enthielt, angekittet waren. Diese konnte durch Wasser gekühlt werden. (Fig. 1).

Die Form der Röhre war der Shearerschen *X*-Strahlenröhre nachgebildet und stellt eine Ausnahme von der Wienschen Bemerkung[1]) dar, daß in England die Kugelröhre für positive Strahlen die Regel ist.

Sie hat zunächst den Vorteil, daß mehrere Kathoden nacheinander in die Scheibe eingesetzt werden können und dann den zweiten, daß eine starre Hilfselektrode durch die den Beobachtungsraum abschließende Messingscheibe hin und her geschoben werden konnte. Das Anodenende der Röhre war eng ausgezogen, um Gleichrichterwirkung zu erzielen.[2]) Es

1) W. Wien, Proc. Phys. Soc. 37. S. 332. 1925.
2) F. W. Aston, Isotopes S. 48.

wurde bald festgestellt, daß der Durchmesser der durchbohrten Kathode nicht viel größer als 1,5 cm sein durfte, da bei den Gasdrucken, welche die positiven Strahlen entwickeln, diese in der Mitte der Röhre zusammengedrängt werden.

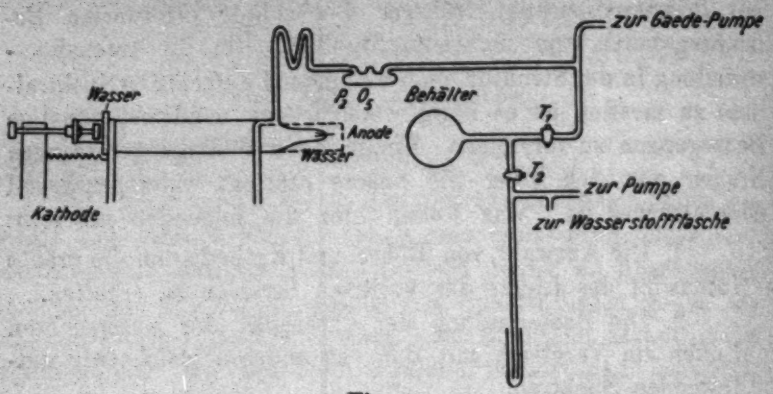


Fig. 1

Es zeigte sich, daß die Dicke der Kathode und die Art der Durchbohrungen sehr wichtig waren. Unter verschiedenen Bedingungen erstreckt sich das Leuchten eines Wasserstoffkanalstrahls auf die Länge von mehreren Zentimetern, bis

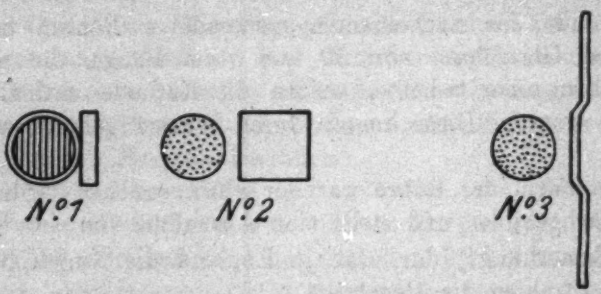


Fig. 1a

Druck unter 0,03 mm Hg sinkt. Auf diese Erfahrung hin wurde eine Kathode (Fig. 1a, Nr. 2) ungefähr 2 cm dick gemacht, damit das Licht frei von der Scheibe beobachtet werden konnte. Diese Kathode gab indessen sehr schwaches Licht in dem Beobachtungsraum. Eine viel dünnere Kathode wurde aus Aluminiumstücken hergestellt, zwischen denen Aluminiumstreifen von 0,1 mm Dicke ausgespannt waren (Fig. 1a, Nr. 1).

Dies gab größere Intensität der Helligkeit der positiven Strahlen trotz der engen Öffnungen. Da die Steigerung der Intensität mehr durch Verringerung der Dicke der Kathode als durch Vergrößerung der Öffnungen, die nicht in Betracht kam, zu erzielen war, wurde eine endgültige Form der Kathode in folgender Weise hergestellt. Aus einem Aluminiumblech, $^3/_{32}$ Zoll dick, wurde in eine Scheibe von 10 cm Durchmesser geschnitten und in einer Drehbank gedreht, während mit einem stumpfen Werkzeug die mittleren 10 cm ausgedrückt und möglichst viele Löcher von 1 mm Durchmesser in den mittleren Teil eingebohrt wurden.

Auf die Scheibe wurden dann die beiden Glasröhren beiderseits aufgekittet. Der mittlere Teil ragte genügend vor, um die Entladung nur von ihm ausgehen zu lassen und andererseits ein schmales Lichtbündel aus dem Beobachtungsraum austreten zu lassen (Fig. 1a, Nr. 3). Der Parallelismus der Hinterseite der Kathode und der Hilfselektrode wurde durch genaues Anschleifen der Ränder der Glasröhre erreicht.

Mit dieser endgültigen Röhrenform wurde mit 3 M.A. Entladungsstrom hinter der Kathode eine helleuchtende und vollkommen gleichmäßige Schicht von 1,5 cm Durchmesser und 0,14 mm Länge erreicht von gleicher Helligkeit wie an irgendeiner andern Stelle der Entladungsröhre. Bei Wasserstoff stieg die Helligkeit mit abnehmendem Gasdruck, hatte einen größten Wert bei der Länge des Dunkelraums von 5 cm und wurde bei schwächeren Drucken geringer.

2. Wasserstoff sendet das Viellinienspektrum und das kontinuierliche Spektrum aus gleichzeitig mit den Balmerlinien, die beobachtet werden sollen. Es ist daher notwendig, sobald es auf große Lichtstärke ankommt, das Verhältnis dieser Spektren zu beeinflussen.

Da das Viellinienspektrum von Molekülen ausgesandt wird und die Balmerlinien von Atomen, so muß nach Mitteln gesucht werden, die Wiedervereinigung der Atome zu verhindern. Außerdem müssen wir solche Zusammenstöße der Moleküle begünstigen, die nicht nur dissoziieren, sondern auch ionisieren. Nach Wood[1]) und Merton[2]) bringt Wasserdampf die Balmer-

1) R. W. Wood, Phil. Mag. 42. S. 729. 1921 und 44. S. 538. 1922.
2) Merton, Proc. Roy. Soc. A. 97. S. 307. 1920.

linien kräftig hervor, wahrscheinlich durch die zuerst erwähnte Wirkung, durch Unterdrückung der katalytischen Wirkung der Glasoberfläche. Wood vermehrt die Lichterregung durch hohe Stromstärken von Kondensatorentladungen, welche nach ihm die Balmerlinien begünstigen sollen. Dies wurde bei den vorliegenden Experimenten versucht, aber Kondensatoren im Stromkreise verminderten die Intensität der positiven Strahlen und verringerten etwas das Verhältnis der Balmerlinien zum Vielliniensspektrum. Dies ist einer der vielen Fälle, in denen die Lichterzeugung bei positiven Strahlen nicht demselben Gesetz folgt wie die gewöhnliche Entladung. Die niedrigen Gasdrucke, die bei positiven Strahlen notwendig sind, verhinderten den Gebrauch von Wasserdampf zur Verstärkung des Balmerspektrums. G. P. Thomson[1]) hat festgestellt, daß im Spektrum der positiven Strahlen von Wasserstoff die Atomlinien im Vergleich zu den Molekularlinien bei höheren Drucken stärker ist, aber seine Drucke sind sämtlich viel kleiner als die in gewöhnlichen Röhren erzeugten Spektren von Wood und Merton, in denen Wasserdampf mit Erfolg angewandt wurde. Nachdem die Unsicherheit der Analogie zwischen gewöhnlichen Spektren und denen der positiven Strahlen erkannt war, wurde der Anweisung von Stark[2]), der große Gasreinheit für kräftige Balmerlinien fordert, mehr gefolgt als der Bemerkung von Wood und Merton über Zusätze zu den Gasen.

Bei den zu beschreibenden Versuchen wurde der Wasserstoff einem käuflichen Zylinder entnommen und die Beimischung von Luft in folgender Weise ausgeschlossen (Fig. 1):

Der Hahn T_2 ist geschlossen und T_1 offen und das ganze System zu Kathodenstrahlvakuum ausgepumpt. Hahn 1 wird dann geschlossen. Dann werden die unteren Röhren ausgepumpt, bis das Quecksilber in der langen senkrechten Röhre den höchsten Stand erreicht. Dann wird Gas eingelassen, bis es das Quecksilber hinuntertreibt und in Gasblasen durch das Gefäß aufsteigt. Dann wird wieder ausgepumpt und Gas eingelassen. Dies wird mehreremal wiederholt, bis die Verunreinigungen in dem Wasserstoff unter dem Hahn T_2 sehr

1) G. P. Thomson, Phil. Mag. 40. S. 240. 1920.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. S. 401. 1906.

klein sein müssen. Dann wird Hahn T_2 geöffnet und der kugelförmige Behälter auf Atmosphärendruck gefüllt. Hahn T_2 wird geschlossen und der Behälter genügt dann, um den Apparat wiederholt mit Wasserstoff auszuspülen und die Füllungen für mehrere Wochen zu bestreiten. Die Beobachtungen werden dann immer mit demselben Grad der Unreinheit des Gases gemacht.

Jedesmal, wenn der Apparat geöffnet und Luft eingelassen war während Auswechselns der Kathode usw., waren mehrere Tage wiederholten Auspumpens und Ausspülens erforderlich infolge der großen metallischen Oberflächen der Entladungsröhre, welche längere Behandlung erforderten, bis sie okkludierte Gase bei starken Entladungen abzugeben aufhörten. Die Starksche Forderung reinen Gases wurde bestätigt im Gegensatz zu den Erfahrungen mit gewöhnlichen Entladungsröhren, da das Balmerspektrum sich als sehr empfindlich gegenüber dem Zustand der Metallelektroden erwies. Wenn neuer Wasserstoff aus dem Behälter eingelassen wurde, so wuchs die Intensität der Balmerlinien nicht sogleich, sondern erst nach einer oder zwei Stunden Entladung.

Die relative Intensität der Balmerlinien zum Viellinienspektrum wurde durch die ganze Röhre in ihrem besten Zustande untersucht, nämlich, wenn der Apparat mehrere Wochen geschlossen war. Das Verhältnis dieser Intensitäten war am kleinsten in der Nähe der Anode, wuchs gleichmäßig längs der Röhre an bis zur Kathode und nahm noch einmal plötzlich zu auf der anderen Kathodenseite. Diese Beobachtung ist nicht in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Angabe, daß das Spektrum der positiven Strahlen dasselbe ist wie das vor der Kathode.

Die größte Intensität der Balmerlinien wurde erst erreicht, nachdem der Apparat lang genug abgeschlossen war, daß eine dünne Schicht zerstäubten Metalls sich an der inneren Seite abgesetzt hatte. Diese wirkte wahrscheinlich wie der Wasserdampf in Woods Röhren, d. h. sie verhinderte die katalytische Wirkung des Glases, atomaren Wasserstoff in molekularen zu verwandeln nach seiner Dissoziation im Entladungsraum.

3. Selbst bei den günstigsten Bedingungen für die Er-

zeugung der Balmerlinien mit den obigen Methoden ist doch das Licht in dem Beobachtungsraum viel schwächer, als es gewöhnlich für Interferenzspektroskopie angewandt wird. Die genaue Einstellung konnte nur indirekt gemacht werden, indem der Beobachtungsraum durch eine starke Lichtquelle von Wasserstofflicht erleuchtet wurde. Daher war es nur versuchsweise möglich, zu erreichen, daß das Bild des Beobachtungsraums auf dem Spalt des Spektroskops während einer Belichtung von mehreren Stunden blieb. Die thermische und mechanische Stabilität der Spektroskope, des Keils und der Kamera waren gesichert durch Aufstellung auf Steinpfeilern in einem Keller mit dicken Mauern ohne Fenster. Die Temperatur dieses Raums blieb während des Tages innerhalb 0,2° konstant. Die Konstanz während der Nacht war nicht in gleicher Weise gewährleistet und unvermeidliche Störungen traten ein bei Versuchen, die Belichtungen auf mehr als einen Tag auszudehnen.

Die Stabilität der Röhre selbst wurde durch Befestigung der Kathodenscheibe erreicht, die Verschiebung in anderer Richtung, die unschädlich waren, gestattete. Die Hartgummiträger der Kathodenscheibe waren starr mit der Röhre verbunden (Fig. 1) und waren selbst durch eine starke Spiralfeder an einer sehr kräftigen eisernen Säule befestigt, die wieder mit einer Schieferplatte verbunden war. Eine feine Schraube drückte einen Isolator gegen das Anodenende der Röhre. Die Einstellung auf den Spektrometerspalt konnte durch Bewegung dieser Schraube bewirkt werden, wodurch das Kathodenende für einige Stunden festgehalten wurde. Die Erwärmung der Röhre, die selbst Wasserkühlung von Anode und Kathode nicht ganz verhinderte, konnte dann als Ursache einer Röhrenverschiebung vernachlässigt werden.

4. Die Meinungen der Sachverständigen weichen in bezug auf Farbenempfindlichkeit der photographischen Platten voneinander ab. Die Untersuchungen des Amerikanischen Bureau of Standards geben an, daß die meisten panchromatischen Platten für gleiche Bedingungen eine ebenso große Schwärzung für das H_β-Gebiet bewirken wie für das H_α-Gebiet. Die persönlichen Ansichten verschiedener Forscher schätzen jedoch die Empfindlichkeit des H_β-Gebiets niedrig ein. In unserem

Falle war die Verteilung der Intensitäten in der Balmerserie für die positiven Strahlen so, daß für visuelle Beobachtung H_β hell genug war bei prismatischem Spektroskop und Stufengitter hintereinander, aber nicht für den Keil. H_α war völlig unsichtbar. Aber Aufnahmen mit Ilfords special rapid panchromatic plates zeigten H_α viel stärker als H_β. Daher mußten die meisten Messungen auf H_α beschränkt werden. Für diese Linie wurden die Belichtungszeiten verkürzt durch ein 4 Minuten dauerndes Bad von 1 ccm Ammoniak in 100 ccm Wasser, dem Abwaschen mit Alkohol, Trocknen und sofortige Belichtung folgte. Diese Behandlung, die sich auf die Arbeiten des Bureau of Standards stützte, erhöhte die Empfindlichkeit, wie sich zeigte, um mehrere Hundert Prozent für H_α, aber kaum für H_β. Gelegentlich mißlang die Behandlung, obwohl unter unveränderten Bedingungen durchgeführt, und verringerte die Empfindlichkeit. Eine andere Eigentümlichkeit war, daß die Schwärzung mit der Belichtungszeit bis zu etwa 4 Stunden zunahm, dann aber nicht mehr wuchs. Die bekannte nichtlineare Beziehung zwischen Schwärzung und Belichtungszeit scheint nicht dieses Verhalten erklären zu können, wenn man die geringe Stärke von Licht und Bild beachtet.

5. Das Licht aus dem Beobachtungsraum ging zunächst durch ein Hilgersches Spektroskop mit konstanter Ablenkung und wurde dann auf den Spalt eines Stufengitters mit 20 Platten vereinigt. Eine besondere Kamera wurde improvisiert für kleine Platten für eine einzige Spektrallinie. Vor dem Spalt des Prismenspektroskops befand sich der Keil von der von Merton[1]) gebrauchten Art. Er besteht aus einem keilförmigen Stück von graugefärbtem Glas, 7 mm hoch, das an einen Keil von klarem Glas einkittet wird. Das ganze bildet eine planparallele Platte, deren Absorptionsvermögen von 0,2 an der Grundfläche bis 4,2 cm oberen Ende zunimmt. Eine Spektrallinie, die durch diesen Keil gesehen wird, erscheint bei großem Auflösungsvermögen unten breit, wo nicht nur die helle Mitte, sondern auch die feinen Seiten der Linie hindurchgelassen werden, und wird nach oben schmäler, bis die zunehmende Absorption

1) Merton, Proc. Roy. Soc. A. 92. S. 322. 1916.

erst die Seiten, dann die Mitte der Linie verschluckt. Aus Messungen der Breite in verschiedener Höhe der Linien kann die Verteilung der Intensität innerhalb der Linie verglichen werden. Für diese Messungen wurden verschiedene Instrumente benutzt, bei denen verschiedene Vergrößerungen für verschiedene Einzelheiten angewandt wurden. Ein Hilgersches Mikrophotometer wurde mit einem Watsonschen Mikrometer und Mikroskop verglichen, das mit einem genauen Kreuzschlitten ausgestattet war.

Mit Rücksicht auf die Krümmung aller Linien im Prismenspektroskop konnte die Helligkeit in dem Bilde des Stufengitters nur durch sorgfältige Justierung der relativen Öffnungen beider Spalte erhalten werden. Dies war nur auf Kosten der Helligkeit am unteren Ende des Keils möglich. Entsprechend wurden alle Linien von dem breitesten Teil der Linie an aufwärts gemessen und der Abfall der Intensität am unteren Ende vernachlässigt.

II.

Aufnahmen von H_α von positiven Strahlen durch Prisma und Stufengitter zeigten immer eine verbreiterte Linie. Dies wurde zuerst mechanischer oder thermischer Bewegung während der langen Belichtungen mit der zuerst beschriebenen Kathode zugeschrieben, die manchmal bis zu 9 Stunden dauerten. Die Vorsichtsmaßregeln, oben in I (3) beschrieben, wurden angewendet, um diese Möglichkeit auszuschließen. Die Verbreiterung blieb, und erst durch Anwendung des Keils konnte der Grund endgültig aufgefunden werden. Um festzustellen, ob die Verbreiterung ein Apparaturfehler war, der durch die erwähnten Anordnungen nicht beseitigt wurde, mußten Aufnahmen mit langen Belichtungszeiten, aber geringerem Auflösungsvermögen gemacht werden. Die Schärfe und Feinheit der Ergebnisse zeigten, daß, wenn die Strahlung nahe monochromatisch war, sich dies auch auf der Platte zeigte. Dieser Versuch schloß auch die Möglichkeit aus, daß die Verbreiterung irgend einem Übergreifen des Bildes aus unbekannten Gründen zuzuschreiben war, welches bei schwachen, lange belichteten Linien eintreten könnte.

Es wurde also angenommen, daß die Verbreiterung für

das Licht der positiven Strahlen bei hohem Auflösungsvermögen charakteristisch war und sie wurde mit der Verbreiterung der Linie einer gewöhnlichen Röhre verglichen. Zu diesem Zweck wurde dieses Licht auf den Beobachtungsraum geworfen und unter denselben Bedingungen, wie das der positiven Strahlen untersucht. Fig. 2 zeigt die genaue Verteilung der Intensität in jeder Linie gemessen nach dem I (5) be-

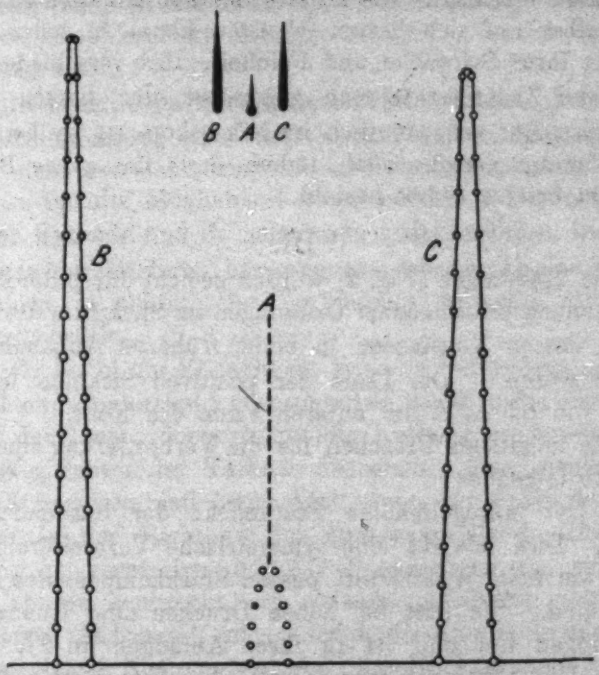


Fig. 2

schriebenen Verfahren. Oben sieht man eine Zeichnung des Aussehens der drei Linienarten. Die Spektren der gewöhnlichen Röhre haben immer Breiten, die regelmäßig von unten nach dem oberen Teil des Keils abnehmen, indem die Kondensatorentladung (*C*) und die Entladung ohne Kondensator (*B*) besonderen Gesetzen für die Verbreiterung der Linie gebrochen, obwohl hier der Unterschied zwischen beiden nicht groß ist, da auch bei der Kondensatorentladung die Verbreiterung so klein ist, daß sie nicht über die Trennung der Ordnungen des Stufengitters hinausgeht.

Auf der anderen Seite besteht die Linie der positiven Strahlen aus einem kurzen dunkeln Stück (*A*) von einer Breite, die fast ebenso groß ist wie bei der Kondensatorentladung, aber von einer Intensität, die nur einen kleinen Bruchteil bildet, so daß die Verbreiterung eine ungleich größere ist. Im Gegensatz zu diesem kurzen und dicken Bild steht eine schwache mittlere Linie, die sich ungefähr dreimal so weit wie die erstere erstreckt. Sie ist sehr deutlich auf allen Negativen, aber selbst auf den besten Abzügen kaum zu sehen in Anbetracht ihrer Schwäche und Feinheit. Ihre verschiedene Herkunft und Zusammensetzung gegenüber der kurzen breiten Linie erscheint sehr deutlich im Mikroskop, wo sie bei starker Vergrößerung verschwindet, indem dann das ganze Bild nur aus dem breiten Stück besteht.

III.

Die Messungen (Fig. 2) wurden geeicht durch die Messung der Trennung verschiedener Ordnungen im Spektrum des Stufengitters, dessen Konstanten in einer früheren Abhandlung berechnet waren.[1]) Die Linie der positiven Strahlen hat eine Breite von 0,5 Å.-E. am unteren Ende des Keils.

Die möglichen Ursachen für die Verbreiterung einer Linie sind die folgenden:

a) Der unregelmäßige Starkeffekt der intramolekularen Felder. Dies bewirkt eine symmetrische Verbreiterung einer Linie, wie beim Wasserstoff, dessen Starkkomponenten symmetrisch sind. Sie tritt bei hohen Drucken oder Kondensatorentladungen auf und ist in ihren Anfängen (in Fig. 2*C*) zu sehen. Die kontinuierliche Kurve der Intensität rührt von den ungeordneten Richtungen und Größen der intramolekularen Felder her. Es ist klar, daß dies nicht für die Linie der positiven Strahlen gelten kann, deren Verbreiterung im Vergleich zur zentralen Intensität soviel größer ist, daß sie, um so erklärt zu werden, eine Dichte der geladenen Atome voraussetzen müßte, wie sie bei diesen Versuchen nicht vorkommen kann. Eine solche Erklärung könnte auch von dem Unterschied des kurzen breiten Stückes von der feinen zentralen Linie im Keilbilde keine Rechenschaft geben.

1) M. C. Johnson, Proc. Phys. Soc. 37. S. 249. 1925.

b) Der ungeordnete Dopplereffekt, der von der Geschwindigkeit der Wärmebewegung herrührt, bringt eine Verbreiterung hervor, die proportional der Quadratwurzel aus der Geschwindigkeit ist. Daß dies nicht die Ursache der Verbreiterung der Linie der positiven Strahlen sein kann, geht aus der Tatsache hervor, daß der Beobachtungsraum der positiven Strahlen immer viel kälter blieb als die Röhre, die für die gewöhnliche Entladung ohne Kondensator gebraucht wurde, wo der ungeordnete Dopplereffekt die gewöhnliche Ursache der Verbreiterung ist.

c) In dem Beobachtungsraum würde ein elektrisches Feld bestimmter Richtung eine Verbreiterung hervorrufen, wenn die Stärke nicht ausreicht, um eine sichtbare Aufspaltung hervorzurufen. Um die Möglichkeit einer solchen Potentialdifferenz zwischen Kathode und Hilfselektrode auszuschließen, die durch Aufladung der letzteren hervorgerufen werden könnte, wurden die beiden in metallische Verbindung während aller Aufnahmen gebracht.

d) Es bleibt die Möglichkeit, daß die Verbreiterung einem gerichteten Dopplereffekt zuzuschreiben ist, d. h. der Geschwindigkeit der Ionen, die sich auf die Kathode zu bewegen und ihren Weg hinter der Kathode fortsetzen. Geschwindigkeiten bis zu 10^8 cm/sec sind beobachtet, wenn der Spalt des Spektroskops in der Richtung der Bewegung stand. Um diese Wirkung zu vermeiden bei der Beobachtung der schmalen Linien, wurde senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen beobachtet. Indessen[1]) ist es möglich, daß die kleine, nicht zu vermeidende Komponente, die von der Divergenz der aus dem Beobachtungsraum kommenden Lichtstrahlen herrührt, genügt, um die Verbreiterung zu klären.

Die Geschwindigkeit v eines lichtaussendenden Teilchens ist mit der Änderung der Wellenlänge $d\lambda$ und der Geschwindigkeit des Lichts durch die Gleichung verbunden

$$d\lambda = \frac{v}{c}\lambda,$$

während die Geschwindigkeit der positiven Strahlen zur

1) Ich verdanke diesen Hinweis einer Unterredung mit Mr. P. M. S. Blackett.

Ladung e und Masse m des positiven Ions und der beschleunigenden Spannung V in der Beziehung steht

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m} V}.$$

Nun hat Wilsar[1]) gezeigt, daß die Dopplerverschiebung der positiven Strahlen in gewissen Gasen nicht unbegrenzt mit der Spannung wächst, sondern eine für das Gas charakteristische Grenze erreicht.[1]) Die höchste wirkende Spannung liegt bei etwa 4600 Volt. Mit Rücksicht auf die Unsicherheit, ob der ganze oder auch nur der größte Teil des Kathodenfalls im Dunkelraum liegt, ist es nicht möglich, den genauen Spannungsunterschied zu kennen, durch den die Ionen in unserm Falle beschleunigt wurden. Er beträgt sicherlich mehr als 4600 Volt. Da Ladung und Masse des Wasserstoffions bekannt sind, so kann aus den obigen Gleichungen abgeleitet werden, daß, um die Verschiebung für den größten in Wirkung tretenden Spannungsabfall auf die halbe Breite der beobachteten Linie zu verkleinern, wenn diese als Dopplerverschiebung gedeutet wird, man auf die Zahl 1:70 kommt.

Dies entspricht dem Sinus eines Winkels von 50′. Wenn daher ein Teil des aus dem Beobachtungsraum in das Spektroskop gelangenden Lichts nur einen Divergenzwinkel von einem Grad hat, so wird eine genügende Geschwindigkeitskomponente der positiven Strahlen vorhanden sein, um die gemessene Verbreiterung zu bewirken. Selbst mit kleinem Öffnungsverhältnis der benutzten Linsen und sehr engem Beobachtungsraum muß eine solche Divergenz erreicht werden. Diese Erklärung gibt auch Rechenschaft von der Symmetrie der Verbreiterung, da die Divergenz des Lichts Komponenten in der Richtung der Bewegung und der entgegengesetzten einführt.[2])

Diese Erklärung gibt auch Einsicht in die Entstehung des dünnen „Schwanzes", der auf allen Aufnahmen mit positiven

---

1) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. S. 1251. 1911. Diese von Wilsar beobachtete Grenze der Dopplerverschiebung besteht tatsächlich nicht. Vgl. H. Krefft, Ann. d. Phys. 75. S. 79. 1924. Die vom Verfasser gezogenen Schlußfolgerungen werden jedoch hierdurch kaum berührt werden. (Anm. d. Redakt.)

2) Eine ähnliche Wirkung muß auch von der Divergenz im Kanalstrahl selbst hervorgerufen werden. (Anm. d. Redakt.)

Strahlen zu sehen ist. Die positiven Strahlen erzeugen bekanntlich zwei Spektrallinien für jede einfarbige Strahlung, eine verschobene Dopplerlinie und eine unverschobene (Starks „ruhende" Linien). Wilsar[1]) zeigte, daß die Träger der verschobenen Linien die mit großer Geschwindigkeit bewegten Teilchen selbst sind, die aus dem Entladungsraum kommen und durch Zusammenstöße mit dem Gas in dem Beobachtungsraum zum Leuchten erregt werden. Dempster[2]) fand, daß das verschobene Spektrum zum Teil von Atomen herrührt, deren Leuchtdauer größer ist als die Zeit seit ihrer Erregung im Entladungsraum. In beiden Fällen zeigen Aufnahmen parallel der Bewegungsrichtung den maximalen Dopplereffekt und die Linie erscheint nach der violetten Seite verschoben. Das „ruhende Spektrum" andererseits ist keiner Dopplerverschiebung unterworfen, da es von vergleichsweise ruhenden Atomen ausgesandt wird, die sich in dem Beobachtungsraum befinden und durch den Stoß der eindringenden positiven Strahlen erregt werden.

Der kurze und verbreiterte Teil der Linie der positiven Strahlen in Fig. 2 ist daher höchstwahrscheinlich von kleinen Komponenten beider Richtungen des bewegten Spektrums hervorgerufen, der „Schwanz" oder die zentrale unverschobene Linie von dem „ruhenden Spektrum".

IV.

Zum Vergleich mit den obigen Ergebnissen wurden kleine bekannte Spannungen zwischen Kathode und Hilfselektrode angelegt, um zu finden, ob unmittelbare Starkeffekte gefunden werden konnten, die sich über die Dopplerverschiebungen lagerten. Für H_α wurde kein Effekt gefunden mit Feldern, die durch den engen Raum aufrecht erhalten werden konnten, dessen Leitvermögen nicht verringert werden konnte, ohne die Leuchtkraft zu beeinträchtigen. Für H_β ist die Verschiebung der Starkkomponenten bekanntlich größer als für H_α, und direkter Starkeffekt war weniger schwierig hervorzurufen und zu messen. Leider sind die in I (4) beschriebenen über-

1) H. Wilsar, Phys. Zeitschr. 12 S. 1091. 1911.
2) J. Dempster, Astrophys. Journ. 57. S. 198. 1923.

sensibilisierenden Methoden für das H_β-Gebiet nicht anwendbar und es wurden keine befriedigenden Aufnahmen selbst nach längster Belichtung durch den Mertonschen Keil erhalten. Eine Platte mit H_β, die mit einem Stufengitter, aber ohne Keil aufgenommen wurde, wurde gemessen. Sie enthielt zwei Aufnahmen, eine ohne Feld und eine mit einem Feld von 1700 Volt/cm von einer Akkumulatorenbatterie. Um die Schwierigkeit zu vermeiden, die von der Krümmung des prismatischen Bildes herrührt, wurde ein entsprechender Punkt auf jeder Linie gewählt. Die Breiten in willkürlichen Einheiten des Hilgerschen Meßinstruments waren folgende:

Ohne Feld 17,4; 16,5; 17,1.
Mit „ 22,4; 22,9; 22,1.

In willkürlichen Einheiten des Poyntingschen Parallelplattenmikrometers waren die Breiten:

Ohne Feld 74; 75; 78.
Mit „ 109; 111; 109.

Das Verhältnis der mittleren Breiten war mit den beiden Instrumenten 1,3 bzw. 1,4.

Mit Rücksicht auf die Unsicherheit in der Messung scheinbarer Breiten von Spektrallinien, d. h. in der Messung von Breiten ohne Kenntnis der wirklichen Intensitätsverteilung, können die Ergebnisse nicht für die Frage der wirklichen Verschiebungen in sehr schwachen Feldern benutzt werden. Sie sind von Interesse in bezug auf die wahrscheinlich schwächsten Felder, in denen noch ein Starkeffekt beobachtet wurde und in dem Vergleich der Größenordnung direkter Stark- und Dopplereffekte bei homogenen Feldern und homogenen Geschwindigkeiten durch denselben Apparat von hohem Auflösungsvermögen. Beide Effekte sind nur in den Spektren der positiven Strahlen beobachtbar und mögen den gewöhnlichen ungeordneten Stark- und Dopplereffekten gegenübergestellt werden, welche die Breite der gewöhnlichen Spektrallinien bestimmen.

(Eingegangen 14. September 1926)

3. *Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen;* *von Enrique Gaviola*

Zur Untersuchung der zeitlichen Veränderung des elektrischen Kerreffektes in Flüssigkeiten bei rasch abnehmender Feldstärke verwandten Abraham und Lemoine[1]) als erste eine sehr empfindliche Anordnung.

Die Anordnung war die folgende (Fig. 1).

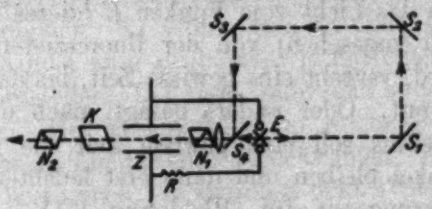


Fig. 1

Die Kondensatorplatten Z waren in einer mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Zelle eingetaucht und mit den Polen eines Hochspannungstransformators verbunden. Die Zelle befand sich zwischen zwei gekreuzten Nikols N_1 und N_2 so, daß die Kraftlinien des elektrischen Feldes gegen die Polarisationsebenen Winkel von 45° bildeten. Der Kondensator Z wurde durch die Funkenstrecke E und den Widerstand R entladen. E diente als Lichtquelle. Das Licht vom Funken E konnte entweder die Zelle Z direkt erreichen oder nach Spiegelung an S_1, S_2, S_3 und S_4. Mittels eines Kalkspates, dessen Hauptebene parallel der Polarisationsebene von N_1 lag, und durch Drehung des Nikols N_2 wurde die beim Durchgang durch Z erfolgte Phasenverschiebung α der beiden Komponenten des Lichtes E gemessen. Abraham und Lemoine fanden nun, daß, wenn das Licht von E auf dem kürzesten Weg durch die Zelle ging, die Phasenverschiebung am größten war, und daß sie abnahm, wenn der vom Lichte zurückgelegte Weg (durch Entfernen der

1) Compt. rend. 129. S. 206. 1899.

Spiegel S_1 und S_2) vergrößert wurde. Eine Vergrößerung des Lichtweges um 80 cm brachte die Phasenverschiebung α auf die Hälfte herunter.

Gottling[1]) benutzte dann die obige Anordnung zur Messung kurzer Leuchtabklingungszeiten. Er erregte mittels des Funkens E ein Fluoreszenzleuchten und ließ dann das Fluoreszenzlicht auf möglichst kurzem Wege durch die Zelle Z gehen. Er verglich dann den so gewonnenen Wert der Phasenverschiebung mit den Werten, die gemessen wurden, wenn das Licht vom Funken E nach Zurücklegen verschiedener Lichtwege durch die Zelle Z ging. Es ergab sich, daß bei gleichen Lichtwegen die mit Fluoreszenzlicht gemessenen Phasenverschiebungen kleiner waren als die mit dem Lichte vom Funken E. — Gottling deutete dieses Ergebnis folgendermaßen: Wenn das Licht vom Funken E (dieses Leuchten wird als momentan angesehen) von der fluoreszierenden Substanz absorbiert wird, vergeht eine gewisse Zeit, bis das Fluoreszenzleuchten beginnt. Oder anders gesagt, nach der Absorption des Funkenlichtes soll eine gewisse Zeit die fluoreszierende Substanz dunkel bleiben und dann erst leuchten. Er gab für diese Verzögerungszeit für Rhodamin $2{,}11 \mp 0{,}14 \cdot 10^{-8}$ Sek. und für Barium-Platin-Cyanür $2{,}12 \mp 0{,}01 \cdot 10^{-7}$ Sek. an.

Die Ergebnisse von Gottling könnte man ebensogut so deuten, daß das Fluoreszieren zur Zeit der Absorption anfängt und allmählich abklingt. Die gemessenen Zeiten wären dann mittlere Abklingungsdauer. Die Methode von Gottling erlaubt aber nicht, diese beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Da das interessant erschien, wurde vom Verfasser eine Methode ausgearbeitet, die dies ermöglicht, indem man ungedämpfte elektrische Schwingungen benutzt und den Funken als Lichtquelle verläßt. Der Funke hat für sich den Vorteil, daß er ein intensives kurzes Leuchten darstellt. Er verhindert aber das Benutzen von ungedämpften Schwingungen. Wenn man aber das Licht einer gewöhnlichen Lichtquelle hin und zurück durch die Zelle gehen läßt, ist der Funke unnötig. Die Zelle dient beim ersten Durchgang als Lichtunterbrecher (vgl. Fig. 2a), und beim zweiten Durchgang wird die Phasenverschiebung gemessen. Wenn die Periode der elektrischen ungedämpften Schwingungen

1) Phys. Rev. 22. S. 566. 1923.

von der Größenordnung der zu erwartenden Verzögerungszeit ist, muß jetzt nämlich die zu messende Phasenverschiebung verschieden sein, je nachdem, ob es sich um eine reine Verspätung des Leuchtens handelt, wie Gottling es annimmt, oder um ein allmähliches Abklingen, z. B. in Gestalt einer abnehmenden Exponentialfunktion, wie es wahrscheinlicher ist.

Die Frage bleibt, um das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung vorwegzunehmen, unentschieden, da die von mir gefundenen Verzögerungszeiten wesentlich kleiner sind als die von Gottling angegebenen.

Die vom Verfasser durchgearbeitete Anordnung ist gleichzeitig eine neue Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit.

Eine neue Anordnung zur Messung der Lichtgeschwindigkeit

Schon Galilei[1]) ersann eine Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit. Es sollten sich in einer größeren Entfernung voneinander zwei Beobachter je mit einer Laterne und einer Blende aufstellen. Der erste sollte dem zweiten ein Lichtzeichen senden. Der zweite sollte im Augenblick der Wahrnehmung ein neues Lichtzeichen zurücksenden. Der erste sollte dann die Zeit bestimmen, die zwischen dem Abgehen des ersten Lichtzeichens und der Ankunft des zweiten verstrichen war. Die doppelte Entfernung der Beobachter durch diese Zeit würde die Lichtgeschwindigkeit sein.

Wenn man sich den zweiten Beobachter durch einen Spiegel ersetzt, der die Lichtstrahlen auf demselben Weg zurücksendet und die Blende des ersten als rotierendes Zahnrad denkt, hat man die bekannte Methode von Fizeau.

Man kann mit Vorteil den Fizeauzahnradunterbrecher durch eine elektrooptische Anordnung ersetzen. Das wird durch die verschwindende Trägheit des elektrooptischen Kerreffektes ermöglicht.

Theorie der Methode

Bekanntlich werden gewisse optisch isotrope Körper unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes doppelbrechend. Wenn das elektrische Feld homogen ist, besitzen die sonst isotropen Körper die Eigenschaften einachsiger Kristalle. Der Körper hat für in Richtung der Feldlinien polarisierte Strahlen

1) Poggendorf, Geschichte der Physik, S. 402.

einen anderen Brechungsindex als für diejenigen, die dazu senkrecht polarisiert sind.

Wenn man nun eine Kerrzelle Z (Fig. 2a), aus einem in eine geeignete Flüssigkeit eingetauchten Kondensator bestehend, zwischen zwei gekreuzten Nikols N_1 und N_2 so legt, daß die Feldlinien mit den Polarisationsebenen der Nikols Winkel von 45° bilden, wird folgendes geschehen: Solange in Z keine Spannung herrscht, wird das vom Kohlenbogen B herkommende Licht durch das System Nikol N_1, Zelle, Nikol N_2 nicht hindurchgelassen. Die Nikols sind eben gekreuzt. Herrscht dagegen in Z eine gewisse Feldstärke $\mathfrak{E}$, so wird Licht durch das System hindurchgelassen.

Fig. 2a

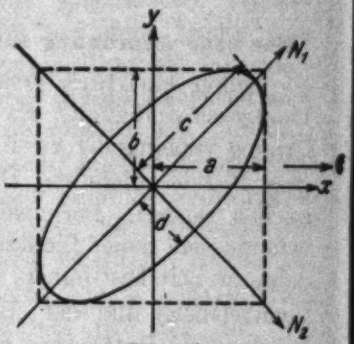


Fig. 2b

Es seien (Fig. 2b) N_1 und N_2 die Richtungen der Schwingungen des elektrischen Vektors in den beiden Nikols und x die des elektrischen Feldes. Man kann sich den durch N_1 hindurchgegangenen Lichtvektor in zwei gleiche Komponenten a und b zerlegt denken. Nach Durchlauf der Zelle werden die beiden Komponenten eine Phasenverschiebung gegeneinander haben. Diese Phasenverschiebung ist

$$\alpha = 2\pi B l \mathfrak{E}^2 \tag{1}$$

wo B die Kerrkonstante des Materials, l die Länge der Kerrzelle und $\mathfrak{E}$ die Feldstärke sind.

Beim Verlassen der Zelle setzen sich die Komponenten zu einer elliptischen Schwingung zusammen. Die Achsen der Ellipse sind durch die Ausdrücke

$$d = \sin\frac{\alpha}{2} \qquad c = \cos\frac{\alpha}{2} \tag{2}$$

gegeben, wenn die primäre Intensität gleich 1 gesetzt wird.

Das Nikolsche Prisma N_2 läßt dann nur die Komponente d hindurch. Die hindurchgelassene Lichtintensität ist also

$$d^2 = \sin^2(\pi B l \mathfrak{E}^2). \tag{2'}$$

Wenn $\mathfrak{E}$ nicht konstant ist, sondern sinusförmig mit der Periode T schwingt, $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \sin\left(2\pi\frac{t}{T}\right)$, wird d^2 auch eine periodische Funktion der Zeit sein.

$$d^2 = \sin^2\left(p \sin^2\left(2\pi\frac{t}{T}\right)\right) \tag{3}$$

Dabei ist

$$p = \pi l B \mathfrak{E}_0^2 \tag{3'}$$

gesetzt worden.

Fig. 3 zeigt als Beispiel des Verlaufes der Kurve d^2 als

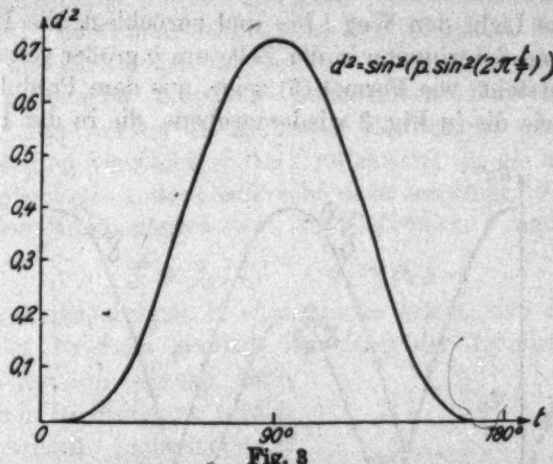


Fig. 3

Funktion der Zeit für $p = 58^0$. Der numerische Wert von p ist zunächst willkürlich.

Wenn die Periode T der elektrischen Schwingungen $2 \cdot 10^{-7}$ Sek. beträgt, werden in der Sekunde 10^7 solche Lichtberge hindurchgelassen. So hat man einen Unterbrecher, der das rotierende Zahnrad ersetzt.

Im Laufe einer Periode geht die Intensität

$$D^2 = \int_0^{\pi} d^2\, dt = \int_0^{\pi} \sin^2\left(p \sin^2\left(2\pi\frac{t}{T}\right)\right) dt \tag{4}$$

hindurch.

Der Spiegel S, der sich in einer Entfernung l von der Zelle Z befindet (Fig. 2), reflektiert nun die ankommenden Lichtberge auf denselben Weg zurück.

Das durch N_2 hindurchgegangene Licht wird in der Zelle Z wiederum elliptisch polarisiert. Nennen wir die neuen Ellipsenachsen f und g, wo $g \parallel N_2$, $f \parallel N_1$ schwingen mögen. N_1 läßt dann nur die Komponente f hindurch. f wird durch einen analogen Ausdruck wie (3) wiedergegeben, nur ist jetzt die primär ankommende Intensität nicht mehr konstant gleich l sondern gleich d^2

$$f^2 = d^2 \sin^2\left(p \sin^2\left(2\pi \frac{t}{T} + \gamma\right)\right) = d^2(t) \cdot d^2(t+\gamma) \tag{5}$$

Der nicht hindurchgelassene Teil g ist

$$g^2 = d^2 - f^2 . \tag{5'}$$

Die Phasenverschiebung γ kommt daher, daß in der Zeit, in der das Licht den Weg l hin und zurücklegt, die Phase der elektrischen Schwingung in der Zelle um γ größer geworden ist.

f^2 entsteht, wie Formel (5) zeigt, aus dem Produkt zweier Kurven wie die in Fig. 3 wiedergegebene, die in der Phase um

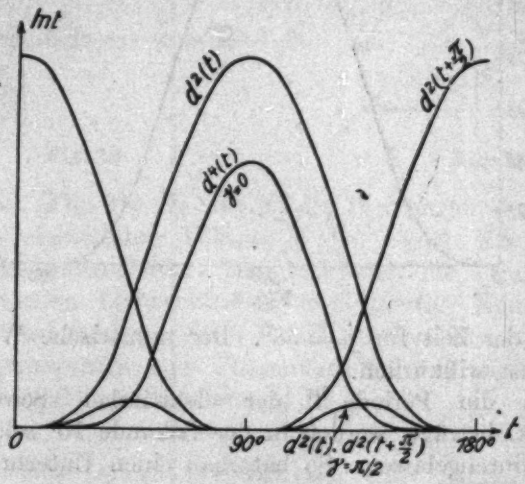


Fig. 4

γ verschoben sind. Fig. 4 gibt zwei Beispiele für f^2 als Funktion der Zeit berechnet für $\gamma = 0$ und $\gamma = \pi/2$.

Im Laufe einer Periode wird die Intensität

$$F^2 = \int_0^\pi f^2\, dt = \int_0^\pi d^2(t) \cdot d^2(t+\gamma)\, dt \tag{6}$$

hindurchgelassen.

F^2 ist durch die von den Produktkurven eingeschlossene Fläche graphisch gegeben. F^2 ist eine periodische Funktion der Phasenverschiebung γ. Für $\gamma = 0,\ \pi,\ 2\pi \ldots$ wird sie ein Maximum. Für $\gamma = \frac{\pi}{2}, \frac{3}{2}\pi \ldots$ ein Minimum. Dem ersten Fall entspricht es bei Fizeau, wenn das zurückkommende Licht zwischen zwei Zähne des laufenden Rades hindurchgeht, dem zweiten Fall, wenn das Licht von einem Zahn abgeblendet wird.

Die nächste Aufgabe ist nun, F^2 für eine gegebene Entfernung l des Spiegels unabhängig von der Intensität des Kohlenbogens B und von der optischen Justierung zu bestimmen. Das wird so gemacht, daß man hinter der Zelle Z (Fig. 2a) eine durchsichtige ebene Glasplatte P aufstellt, so daß die Normale in der Polarisationsebene des Nikols N_1 liegt. Dann werden die Richtungen der beiden Achsen des von der Zelle zurückkommenden elliptisch polarisierten Lichtes erhalten bleiben. Nur werden die in beiden Richtungen schwingenden Komponenten verschieden stark reflektiert, da die eine in der Einfallsebene die andere senkrecht dazu schwingt. Nennen wir die beiden Komponenten nach der Reflektion f' und g', so ist

$$f' = \beta_1 f, \qquad g' = \beta_2 g. \tag{7}$$

Die Kalkspatplatte K wird nun so gelegt, daß die Hauptebene des Kristalls parallel der einen der Komponenten g' oder f' liegt. K erzeugt dann von dem in Richtung der beiden Ellipsenachsen schwingenden Lichte zwei nebeneinander liegende Bilder. Das Nikol N_3, das zunächst gegen N_2 gekreuzt sein möge, läßt nur die Komponente f' hindurch (Fig. 5). Wenn das Nikol N_3 gedreht wird, wird das f' entsprechende Bild immer dunkler, dagegen das g' entsprechende erscheinen und heller werden. Bei einem bestimmten Drehwinkel δ' werden beide Bilder gleich hell sein. Die Augen vermögen aber nicht die augenblicklichen Lichtintensitäten f'^2 und g'^2 zu verfolgen, sondern empfinden die

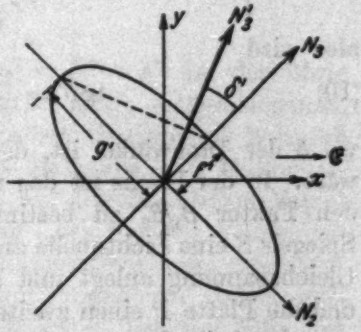


Fig. 5

in einer gewissen Zeit angesammelte Lichtmenge. Die Helligkeiten der Bilder sind also für die Augen durch die Integrale über diese Zeit gegeben. Da f' und g' periodisch sind, genügt es, über eine Periode zu integrieren. Die Helligkeiten der Bilder sind also durch die Ausdrücke

$$(8)\quad \begin{cases} F'^2 = \int_0^{\pi} f'^2\, dt \\ G'^2 = \int_0^{\pi} g'^2\, dt \end{cases}$$

gegeben.

Damit durch Drehung des Nikols N_2 beide gleich hell erscheinen, muß

$$F' \cos \delta' = G' \sin \delta'$$

d. h.

$$(9)\quad \operatorname{tg} \delta' = \frac{F'}{G'}$$

sein.

Es ist aber nach (7)

$$(8')\quad \begin{cases} F'^2 = \beta_1^2 \int_0^{\pi} f^2\, dt = \beta_1^2 F^2 \\ G'^2 = \beta_2^2 \int_0^{\pi} g^2\, dt = \beta_2^2 G^2 \end{cases}$$

also wird

$$(10)\quad \operatorname{tg} \delta' = \frac{\beta_1}{\beta_2} \frac{F}{G} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \operatorname{tg} \delta$$

wo δ der Drehwinkel ist, der gemessen würde, wenn $\beta_1 = \beta_2$ wäre. In der Praxis ist das nicht der Falle. Es ist aber leicht, den Faktor β_1/β_2 zu bestimmen, indem man an Stelle des Spiegels S eine Lichtquelle anbringt, in der Zelle eine konstante Gleichspannung anlegt und zwischen den Nikol N_1 (Fig. 2a) und die Platte P einen zweiten Kalkspat anbringt. Dann kann man durch Drehen von N_1, indem man die Platte P entfernt, das Verhältnis

$$(11)\quad \frac{F}{G} = \operatorname{tg} \delta$$

und mittels N_2, $\frac{F'}{G'} = \operatorname{tg} \delta'$ bestimmen. Es ist dann β_1/β_2 durch

Gleichung (10) gegeben. Mit dem so bestimmten Faktor kann man die Werte δ' auf δ reduzieren. In meiner Apparatur war $\beta_1/\beta_2 = 1{,}32$.

Es ist nun für das Folgende bequemer, anstatt mit den Lichtmengen F^2 mit dem Drehwinkel δ zu operieren, da δ das von der Messung unmittelbar Gegebene ist.

Mittels des Ausdruckes (11) kann man graphisch-rechnerisch den zu erwartenden Drehwinkel δ für jede Entfernung des Spiegels S, d. h. für jede Phasenverschiebung, bestimmen. F^2 ist nichts anderes als die Fläche, die von den Produktkurven

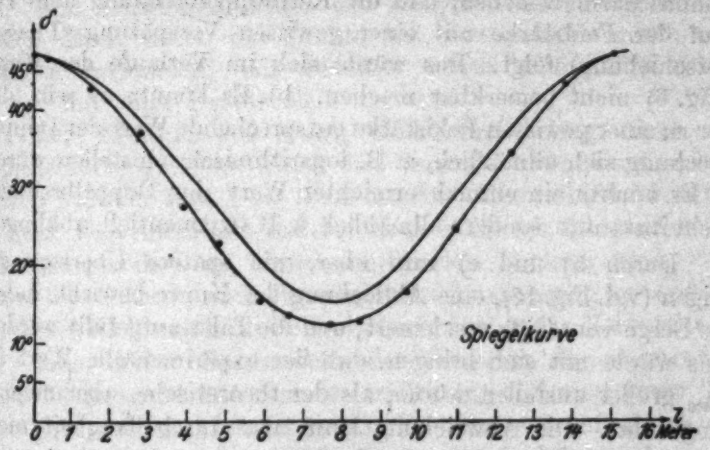


Fig. 6

der Fig. 4 eingeschlossen wird. $G^2 = D^2 - F^2$ ist der übrig bleibende Rest der von der Kurve $d^2(t)$ eingeschlossenen Fläche. Zum Zwecke dieser graphischen Bestimmung habe ich die Kurve $d^2 = f(t)$ in größerem Maßstabe auf Millimeterpapier und ein zweites Exemplar auf durchsichtigem Papier aufgezeichnet. Für jede Entfernung l des Spiegels S habe ich die Kurven um die entsprechende Phasendifferenz gegeneinander verschoben und die Kurve gleich dem Produkt der vorigen aufgezeichnet. Die Anzahl der eingeschlossenen Quadratmillimeter wurde dann ausgezählt. Das ergibt die Zahlen F^2 bzw. D^2. Damit kann man dann δ berechnen. Die obere Kurve der Fig. 6 zeigt das Ergebnis dieser graphischen Berechnung für einen Wert des Parameters $p = 58^0$ und eine Wellenlänge der elektrischen Schwingungen $\lambda/4 = 15{,}50$ m.

Die unten liegenden Punkte sind gemessene Werte (auf die Art der Messung komme ich noch später zurück).

Man sieht, daß die gemessenen Werte sich zu einer Kurve vereinigen lassen, die unterhalb der berechneten verläuft. Die Abweichung ist bedeutend größer als die Fehlergrenze. Die theoretische Kurve ist aber unter Verwendung von zwei Hypothesen berechnet: 1. Der Verlauf der Feldstärke in der Kerrzelle ist streng sinusförmig, und 2. die Kerrdoppelbrechung folgt der Feldstärke ohne jede Trägheit. Wenn eine Trägheit vorhanden wäre, könnte sie verschiedener Art sein: a) Sie könnte darin bestehen, daß die Kerrdoppelbrechung dem Verlauf der Feldstärke mit einer gewissen Verspätung (Phasenverschiebung) folgt. Das würde sich im Verlaufe der Kurve (Fig. 6) nicht bemerkbar machen. b) Es könnte so sein, daß der zu einer gewissen Feldstärke entsprechende Wert der Doppelbrechung sich allmählich, z. B. logarithmisch, einstellen würde. c) Es könnte ein einmal erreichter Wert der Doppelbrechung nicht instantan, sondern allmählich, z. B. exponentiell, abklingen.

Durch b) und c) wird aber, wie spätere Überlegungen zeigen (vgl. Fig. 15), eine Abflachung der Kurve bewirkt, indem die Berge von $d^2(t)$ verkleinert, und die Täler aufgefüllt werden. Das würde mit sich bringen, daß der experimentelle Wert für δ_{min} größer ausfallen würde, als der theoretische, aber niemals umgekehrt. Die Abweichung kann also durch Trägheit nicht gedeutet werden. Man muß dafür vermutlich den nicht genau sinusförmigen Verlauf der Feldstärke in der Kerrzelle verantwortlich machen. Das konnte experimentell nicht nachgeprüft werden, weil die Frequenz der elektrischen Schwingungen zu groß war ($10^7 \cdot 1$ Sek.), um mittels der bekannten Methoden eine Aufzeichnung des Feldverlaufes zu erreichen.

Derselbe Umstand macht eine wirkliche Messung der Lichtgeschwindigkeit bei dieser Frequenz schwierig. Denn die experimentelle Spiegelkurve der Fig. 6 erlaubt, den Weg zu bestimmen, der vom Lichte im Laufe einer Periode der elektrischen Schwingungen zurückgelegt wird. Zur Berechnung von c muß man noch die Dauer einer Periode kennen. Diese Periode wird für schnelle elektrische Schwingungen, wenn die Oszillographen nicht mehr zu folgen vermögen, im allgemeinen mittels Lecherscher Drähte bestimmt. Die Lechersche Anordnung gibt aber die Wellenlänge der elektrischen Wellen längs Drähten an, und, um

daraus die Periode zu berechnen, muß man sich erstens der Konsequenz der Maxwellschen Theorie bedienen, daß die Wellenlänge längs Drähten gleich der Wellenlänge im Dielektrikum ist und zweitens die Lichtgeschwindigkeit schon als bekannt voraussetzen, um damit die Periode durch die Formel $\lambda/c = \tau$ zu bestimmen.

Die Spiegelkurve der Fig. 6 erlaubt aber wenigstens, die Folgerung der Maxwellschen Theorie zu prüfen. Dazu habe ich die Wellenlänge der elektrischen Schwingungen mittels Lecherscher Drähte bestimmt. Die etwa 16 m langen, 3 cm voneinander entfernten, 1 mm dicken Kupferdrähte wurden mit dem Schwingungskreise der Kerrzelle lose gekoppelt. An einem Ende waren die Drähte frei, am anderen durch eine Brücke verbunden. Als Detektor wurde eine kleine Glühlampe mit einer Drahtschleife benutzt.

Der Abstand des ersten Maximums beträgt nach der Spiegelkurve 15,50 m. Nach den Versuchen mit den Lecherschen Drähten war $\lambda/4 = 16{,}00$ m. Der Unterschied von etwa 3 Proz. liegt innerhalb der bei dem Vergleich der beiden Beobachtungsreihen zu berücksichtigenden Fehlergrenzen, doch wäre die Methode auch für eine Präzisionsmessung anwendbar. In dieser Richtung liegende Verbesserungen sind in Vorbereitung.

Eine direkte Bestimmung der Frequenz der elektrischen Schwingungen könnte man so ausführen, daß man einen Teil der pulsierenden Lichtintensität, die das erstemal durch die Zelle hindurchgeht, auf einen Punkt der Peripherie eines mit einer photographischen Schicht versehenen Rades konzentriert und das Rad in rasche Umdrehungen versetzt. Auf der empfindlichen Schicht würde man dann eine Reihe von geschwärzten Punkten erhalten. Die Anzahl dieser Punkte im Kreisumfang multipliziert mit der Umdrehungszahl pro Sekunde ergibt dann die Frequenz der elektrischen Schwingungen. Um das Auszählen der Punkte zu ermöglichen, müßte man während der Aufnahme die Projektionslinse so verschieben, daß die Punkte nicht auf einen Kreis, sondern auf eine Spirale fielen. Eine solche Bestimmung der Frequenz ist nicht versucht worden, da sie außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lag.

Die elektrische Anordnung

Zur Erzeugung der ungedämpften elektrischen Schwingungen wurde die von F. Holborn angegebene Schaltung[1])

1) Zeitschr. f. Phys. 6. S. 328. 1921.

benutzt. Sie besteht darin, daß man zwei Elektronenröhren parallel und symmetrisch schaltet (Fig. 7).

Die Gleichspannungszuführungen werden in die Mitte der Spulen *La* und *Lg* gelegt. Da wegen der Symmetrie der Anordnung diese Punkte Knoten der Spannung sind, wird ohne Abdrosselung ein Mitschwingen der Zuführungsdrähte vermieden.

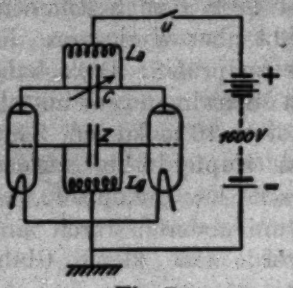


Fig. 7

Der Kondensator der Kerrzelle *Z* lag am Gitterkreise. Der Anodenkreis wurde mittels eines Drehkondensators *C* mit dem Gitterkreis auf Resonanz gestellt. Wenn diese Bedingung erfüllt war, setzten die Schwingungen beim Schließen des Unterbrechers *u* sofort ein. Als Hochspannungsquelle wurden zwei hintereinander geschaltete Klingelfußbatterien zu je 800 Volt verwandt. Die Röhren (Telefunken *RS* 18a) waren ältere Typen aus der Kriegszeit. Der Heizstrom betrug 4,2 Amp. Der Anodengleichstrom 0,36 bis 0,40 Amp. Die in der Zelle *Z* erreichte Spannung etwa 2000 Volt. Diese Spannung wurde an Hand der maximalen Doppelbrechung geschätzt.

Da der Gitterkreis wegen der dielektrischen Verluste in der Kerrzelle stark gedämpft war, war für die Wellenlänge der Schwingungen der Anodenkreis ausschlaggebend. Da weiter die Selbstinduktion *La* des Anodenkreises unverändert gelassen wurde, konnte man die Wellenlänge an der Lage des Drehkondensators ablesen. Dieser wurde mit Lecherschen Drähten geeicht.

Die Kerrzelle

Die Kerrzelle bestand aus zwei im Abstande von 1—2 mm gegenüber *W* liegenden, ebenen Messingplatten von 10×1 cm, die sich in einem mit ebenen Glasfenstern versehenen Trog befanden. Der Trog wurde mit Nitrobenzol gefüllt. Nitrobenzol wurde wegen seiner großen Kerrkonstante gewählt.

Beim Arbeiten mit der Kerrzelle wurden folgende Beobachtungen gemacht: Kurz nach Einsetzen der Schwingungen wurde das Nitrobenzol schnell warm. Gleichzeitig wurde das hindurchgehende Licht so stark zerstreut, daß die zu beobachtenden Bilder in Schlieren zerflossen, die das Einstellen auf gleiche

Helligkeit unmöglich machten. Die Bilder blieben nur während der ersten Sekunde nach dem Einschalten hell und unverzerrt. Das zwang zu folgender Meßtechnik:

Es wurde zunächst durch N_3 beobachtet, und dann die Anodenhochspannung eingeschaltet. Nach etwa einer Sekunde, bei Beginn der Bildung von Schlieren, wurde der Strom ausgeschaltet. Im Laufe dieser Zeit wurde beobachtet, welches der Bilder heller war. Dann wurde das Nikol N_3 entsprechend etwas weiter oder etwas zurückgedreht. — Nach etwa 5—10 Sek. waren die Schlieren verschwunden und es konnte wieder auf eine Sekunde eingeschaltet werden. Dies Spiel wurde so oft wiederholt, bis beide Bilder mehrmals nacheinander gleich hell erschienen. Dann wurde die Stelle des Nikols am Teilkreis abgelesen. Eine solche Einstellung erforderte etwa 10—20 mal das Ein- und Ausschalten der Schwingungen.

Es wurde weiter die Beobachtung gemacht, daß das Anlegen einer Gleichspannung an der Kerrzelle sofort, nachdem sie durch Schwingungen erwärmt war, ein augenblickliches Verschwinden der Schlieren bewirkt. Gleichzeitig bilden sich im Troge rasche Wirbelströmungen, die die Flüssigkeit vermischen. Auf diese Vermischung könnte das Verschwinden der Schlieren zurückzuführen sein.

Die Wirbelströmungen setzen aber auch ein beim Anlegen der Gleichspannung, wenn die Zelle vorher nicht durch Schwingungen erwärmt war. Die Wirbel werden nur unsichtbar, weil die gleichmäßige Temperatur der Flüssigkeit keine Übergangsflächen des Brechungsindex bietet, an denen das Licht gebrochen oder reflektiert werden könnte. Man kann sie aber gut sichtbar machen, wenn man im Nitrobenzol feste Teilchen suspendiert schwimmen läßt.

Schlieren treten auch auf, wenn man die Zelle mit dem Bunsenbrenner anwärmt. Auch dann verschwinden die Schlieren rasch bei Anlegen einer Gleichspannung.

Die optische Anordnung

Die optische Anordnung wurde schon im wesentlichen bei der Angabe der Theorie der Methode beschrieben. Die Linse L_1 von 12 cm Brennweite (Fig. 8) bildete den Krater des Kohlenbogens B in der Mitte der Zelle Z ab. Die Projektionslinse L_2 von 40 cm Brennweite bildete ihn dann weiter auf den Spiegel S ab.

Man mußte darauf achten, die Endflächen der Kerrzelle Z sowie die Linse L_2 etwas schräg zu stellen, um das von diesen reflektierte Licht nicht in das Nikol N_3 hinein zu bekommen. Zum Zentrieren des Spiegels S in den verschiedenen Abständen l wurde jedesmal eine Gleichspannung an die Zelle Z angelegt.

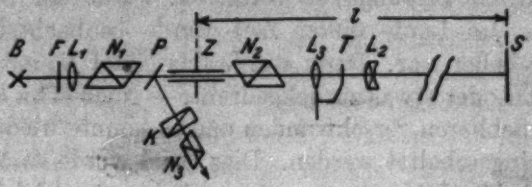


Fig. 8

Die Nullstelle des Nikols N_3 wird bestimmt, indem man in S eine Lichtquelle anbringt und auf Dunkelheit einstellt.

Da der Kerreffekt farbenzerstreuend ist, ist es nötig, durch ein Lichtfilter F das Licht einigermaßen zu monochromatisieren.

Die Spiegelkurve

Damit die bei verschiedenen Entfernungen des Spiegels S gemessenen Drehwinkel δ des Nikols N_3 miteinander vergleichbar wären, müßten alle bei gleicher Amplitude und bei gleicher Wellenlänge der elektrischen Schwingungen gemessen werden. Diese beiden Bedingungen konnten aus technischen Gründen nicht genau gehalten werden. Das war aber auch nicht nötig, wenn für jeden gemessenen Drehwinkel δ die augenblickliche Amplitude bzw. Wellenlänge bekannt war. Dann konnte man durch Interpolation alle Werte auf gleiche Amplitude und Wellenlänge reduzieren. Das wurde auch getan. Die Wellenlänge wurde jeweils durch die Stellung des Drehkondensators angegeben. Um ein Maß für die Amplitude zu haben, wurde hinter dem Nikol N_2 (Fig. 8) eine Linse L_3 und ein Spiegel T auf einem klappbaren Reiter montiert. Die Entfernung des Spiegels T von der Mitte der Zelle Z (im Luftwege des Lichtes angegeben, wie alle später vorkommenden Entfernungen l) betrug 39,5 cm.

Für jede Entfernung des Spiegels S wurde dann zuerst mit dem Spiegel T die Lage des Nikols bei gleicher Helligkeit der Bilder bestimmt, dann wurden L_3 und T aus dem Strahlengang herausgeklappt, und die Einstellung mit dem am Spiegel S

reflektierten Lichte gemacht. Dann wieder mit T usw. Ein Beispiel einer solchen Meßreihe gibt folgende Tabelle. Man sieht, daß auch innerhalb einer Meßreihe die Amplitude nicht konstant blieb. Die Zahlen zeigen einen systematischen Gang in dem Sinne, daß die Amplitude allmählich nachläßt.

Abstand 1 = 769 cm, Kondensatorstellung 16,0

T 186,0°				
S 227,3°				
T 187,2°			Null	Drehung
S 228,8°		T 189,5°	244,5°	55,0°
T 190,6°	Mittel			
S 228,7°		S 228,3°	244,5°	16,2°
T 192,4°				
S 228,4°				
T 191,3°				

Das rührt zum Teil daher, daß die Erwärmung des Nitrobenzols die Dielektrizitätskonstante und damit die Kapazität des Kondensators der Zelle änderte, was Gitter und Anodenkreis allmählich aus der Resonanzstelle brachte, zum Teil daher, daß der Heizstrom und die Anodenhochspannung im Laufe der Zeit langsam nachließen. Um diesen Gang unschädlich zu machen, mußte man mit T und S abwechselnd messen und außerdem immer mit dem einen Spiegel einmal mehr messen als mit dem anderen.

Die Mittelwerte solcher Messungsreihen sind in der zweiten und dritten Spalte der Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

Abstand vom Spiegel cm	Gemessene δ_s'	Gemessene δ_T'	Reduzierte δ_T'	Reduzierte δ_s'	δ_s	Kondensatorstellung	$\delta_{s(\lambda=\text{konst.})}$	$\delta_{s(\lambda=\text{konst.})}'$
39,5	—	—	54,5	—	46,8	—	46,8	54,5
158	51,6	55,5	54,5	50,7	42,8	15,5	42,8	50,7
284	40,4	49,5	54,5	44,5	36,7	14,9	37,0	44,8
393	35,8	56,8	54,5	34,3	27,3	15,8	27,2	34,2
483	28,8	53,9	54,5	29,1	22,8	15,8	22,7	29,0
590	20,6	54,7	54,5	20,5	15,8	16,0	15,6	20,3
664	17,9	54,5	54,5	17,9	13,8	15,9	13,7	17,8
769	16,2	55,0	54,5	16,0	12,3	16,0	12,3	16,0
846	16,1	51,7	54,5	16,9	13,0	15,4	12,8	16,7
966	19,3	47,2	54,5	22,3	17,3	15,1	16,5	21,4
1098	31,0	56,7	54,5	29,8	23,5	16,3	24,5	31,0
1242	39,7	52,7	54,5	41,1	33,5	16,1	34,2	41,9
1384	54,7	58,8	54,5	50,7	42,8	15,9	43,1	51,0
1515	56,6	56,2	54,5	54,9	47,1	15,8	47,1	54,9

Mittel 15,7

Man sieht, daß δ_T' nicht konstant bleibt, wie es sein sollte, wenn die Amplitude der Schwingung immer dieselbe wäre. Es wird dann für δ_T' ein mittlerer Wert 54,5 angenommen und die Werte δ_s' werden linear nach der Formel $\frac{\delta_s' - \delta_{s\,\mathrm{Red.}}'}{\delta_s'} = \frac{\delta_T' - 54{,}5}{\delta_T'}$ interpoliert. Die so gewonnenen Werte sind in der Spalte 5 angegeben.

Daß eine solche lineare Interpolation erlaubt ist, zeigt folgende Betrachtung: Eine Veränderung des Wertes δ_T' bedeutet eine entsprechende Veränderung des Parameters p in Formel 8. Nun habe ich auf Fig. 9 die für $p = 0°$, $45°$, $58°$

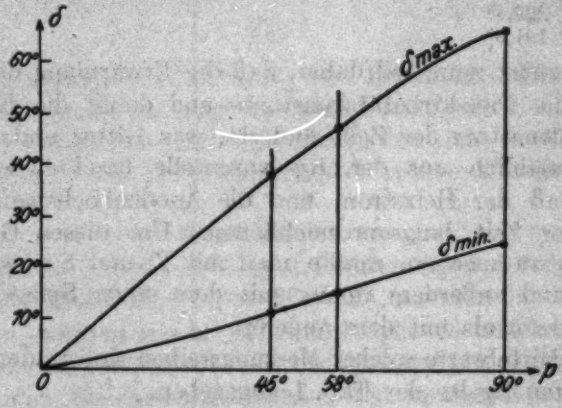


Fig. 9

und $90°$ graphisch berechneten Werte von δ für eine Phasenverschiebung $\gamma = 0$ ($\delta_{\max}$) und für $\gamma = \pi/2$ ($\delta_{\min}$) aufgezeichnet. Man sieht, daß sowohl $\delta_{\max}$ als $\delta_{\min}$ sich mit einer Änderung von p ziemlich genau linear verändern und zwar auf einer Linie, die durch den Nullpunkt geht. Das rechtfertigt die Anwendung der obigen Reduktionsformel.

In der folgenden 6. Spalte sind dann die Drehwinkel δ' mittels der Formel (10)

$$\operatorname{tg}\delta' = \frac{\beta_1}{\beta_2}\operatorname{tg}\delta \qquad \text{für} \qquad \frac{\beta_1}{\beta_2} = 1{,}32$$

auf δ umgerechnet, um diese Drehwinkel mit den graphisch berechneten vergleichbar zu machen und um dann die Reduktion auf konstante Wellenlänge vornehmen zu können.

Die so gewonnenen Werte δ wurden dann als Funktion der Entfernung des Spiegels graphisch aufgetragen (Kreise der

Fig. 10). Die durch sie gehende Kurve ergab, daß die mittlere Wellenlänge $\lambda/4 = 15{,}50$ m war. Dieser mittleren Wellenlänge entsprach eine mittlere Stellung des Drehkondensators von 15,7 Teilstrichen (Spalte 7 der Tab. 1). An Hand der Eich-

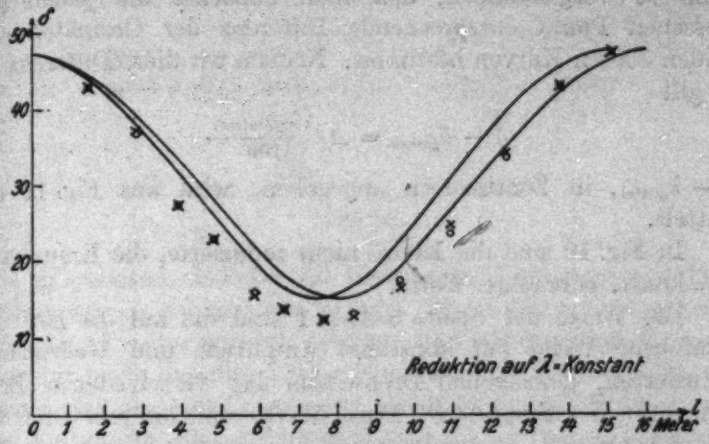


Fig. 10

kurve des Kondensators (Fig. 11) kann man dann für jede Abweichung des Wertes der Kondensatorstellung von 15,7 Teilstrichen die entsprechende Abweichung der Wellenlänge ablesen. Der Umstand, daß in der mit Lecherschen Drähten gewonnenen Eichkurve des Kondensators 15,7 Teilstriche nicht 15,50 m, sondern 16 m entsprechen, ist auf die hier vorzunehmende Reduktion ohne Einfluß, denn es kommt nicht auf die jeder Stelle des Kondensators entsprechende Wellenlänge an, sondern auf die Veränderung von λ bei einer gewissen Änderung der Kondensatorstellung. Diese Veränderung dürfte durch Fig. 11 ziemlich genau wiedergegeben werden.

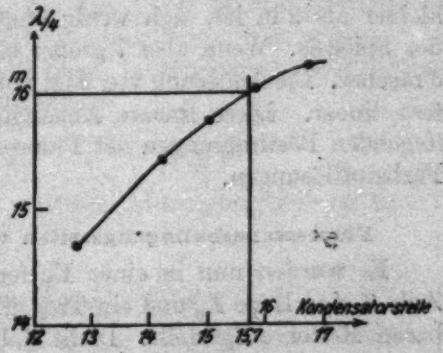


Fig. 11

Um die jeder Abweichung in der Wellenlänge entsprechende Korrektion des Drehwinkels δ zu ermitteln, habe ich in Fig. 10 die früher graphisch berechnete Kurve für zwei Wellenlängen $\lambda/4 = 15$ m und $= 16$ m aufgezeichnet. Die Reduktion wird dann so vorgenommen, daß man zunächst die jedem gemessenen Punkt entsprechende Differenz der Ordinaten der beiden oberen Kurven bestimmt. Nennen wir diese Differenz Δ, so gilt

$$\delta - \delta_{\lambda\,\text{kont.}} = \Delta \frac{\lambda - \lambda_{\text{mittel}}}{100}$$

$\lambda - \lambda_{\text{mittel}}$, in Zentimetern angegeben, wird aus Fig. 11 ermittelt.

In Fig. 10 sind die Kreise nicht reduzierte, die Kreuze auf $\lambda =$ konst. gebrachte Werte.

Die Werte der Spalte 8 Tab. 1 sind die auf die hier beschriebene Weise auf konstante Amplitude und Wellenlänge reduzierten, gemessenen Drehwinkel bei verschiedenen Entfernungen des Spiegels S. Diese Werte sind die schon für die Fig. 6 benutzten. In Spalte 9 sind diese letzten Werte δ wieder mittels der Formel $\operatorname{tg} \delta' = 1{,}32 \cdot \operatorname{tg} \delta$ auf δ' umgerechnet worden, um sie später bei der Bestimmung von Fluoreszenzabklingungszeiten zu verwenden (Fig. 17).

Die empirische Kurve der Fig. 6 zeigt, daß der Wert des Drehwinkels zunächst, wenn die Entfernung des Spiegels S kleiner als 2 m ist, sich wenig ändert bei einer Verschiebung des Spiegels. Wenn aber l größer als 2,50 m wird, ändert sich δ rascher. Die Änderung von δ ist von $l = 2{,}50$ m bis $l = 5{,}50$ m fast linear. Diese lineare Abhängigkeit erleichtert die jetzt folgenden Bestimmungen der Fluoreszenzabklingungszeiten von Farbstofflösungen.

Fluoreszenzabklingungszeiten von Farbstofflösungen

Es wurden nun in einer Entfernung von 2,80 m von der Zelle Z eine Lupe L_3 und ein Trog T (Fig. 12) auf einem klappbaren Reiter aufgestellt. Dicht dahinter der Spiegel S. Die Lupe L_3 konzentriert die ankommenden Lichtberge auf einen Punkt der im Troge T enthaltenen Farbstofflösung. Das von den Endflächen des Troges T reflektierte Licht wurde nach oben geworfen. Ein Teil des im Troge T erzeugten Fluoreszenzlichtes wurde von der Lupe L_3 aufgenommen und zur Zelle Z

hingeschickt. Mit N_3 wurde wie früher der Drehwinkel gemessen. Nun wurden Lupe L_3 und Trog T weggeklappt und bei F ein der Fluoreszenzfarbe möglichst naheliegender Farbfilter eingesetzt. Es wurde so mit dem am Spiegel S reflektierten Licht der neue Drehwinkel gemessen. Es ergab sich,

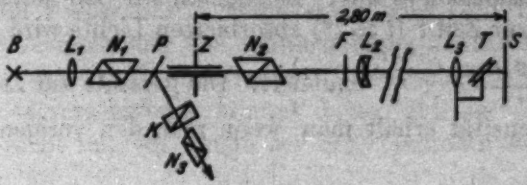


Fig. 12

wie zu erwarten, daß der mit Fluoreszenzlicht gemessene Wert kleiner war als der mit dem Spiegel. Wenn der Spiegel um eine Distanz Δl weiter entfernt gewesen wäre als der Trog T, würde man für beide dieselbe Drehung messen (vgl. Fig. 6). Das bedeutet, daß das Absorbieren und Remittieren des Lichtes seitens des Farbstoffes eine Zeit von $2\,\Delta l/c$ Sek. verbraucht, wenn c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Theorie der Methode

Betrachten wir nun den Vorgang etwas eingehender. Es sei (Fig. 13) $d^2(t)$ die beim Troge T ankommende Lichtintensität als Funktion der Zeit. Zur Zeit $t = t^*$ im Zeitintervalle dt werde die Lichtmenge $d^2(t^*)\,dt$ absorbiert. Wir machen nun zunächst die Annahme, daß diese Lichtmenge in Form einer abnehmenden Exponentialfunktion

$$E = Ce^{-\frac{t-t^*}{\tau}} \qquad t \geqq t^* \tag{12}$$

remittiert wird, wo τ die mittlere Abklingungszeit ist und C aus der Bedingung

$$d^2(t^*)\,dt = \int_{t^*}^{\infty} Ce^{-\frac{t-t^*}{\tau}}\,dt$$

sich zu

$$C = \frac{d^2(t^*)\,dt}{\tau}\ ^1) \tag{13}$$

bestimmt.

1) $d^2(t^*)$ ist nicht ein Differential, sondern die Größe aus Formel (3).

Der Schwerpunkt (Zeitmittelpunkt) des Leuchtens wird auf diese Weise von der Zeit t^* auf die Zeit $t^* + \tau$, d. h. um τ verschoben werden (Fig. 13). Das geschieht für jedes Element der Kurve $d^2(t)$, also wird der Schwerpunkt des ganzen Lichtberges um τ verschoben (verspätet). Wie sieht aber die Form der Remissionskurve aus? Betrachten wir den Moment $t = t^*$. Von dem zur Zeit t $(t \leq t^*)$ absorbierten Lichte wird zur Zeit t^* nur noch $\frac{d^2(t^*)}{\tau} e^{-\frac{t^*-t}{\tau}}$ emittiert. Die gesamte zur Zeit t^* emittierte Intensität erhält man, wenn man den vorigen Ausdruck

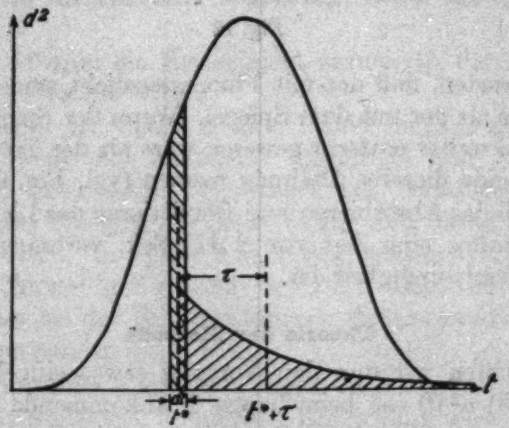


Fig. 13

über t von $-\infty$ bis t^* integriert. Nennen wir diese Intensität $K(t^*)$, so ist

$$K(t^*) = \int_{-\infty}^{t^*} \frac{d^2(t)}{\tau} e^{-\frac{t^*-t}{\tau}} dt. \tag{14}$$

Der obige Ausdruck, als Funktion von t^* betrachtet, gibt uns die Reemissionskurve. Da das obige Integral nicht leicht zu berechnen ist, habe ich für $\tau = 5{,}17 \cdot 10^{-9}$ und für $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ sec die Remissionskurve $K(t)$ graphisch berechnet. Das wurde so gemacht, daß man die von der Kurve $d^2(t)$ (Figg. 14 und 15) eingeschlossene Fläche in 18 vertikale Streifen zerlegte. Jeder dieser Streifen wurde als unendlich dünn angesehen, und ihre Intensität dann auf eine Exponentialfunktion mittels Formeln

12 und 18 verteilt. Dann wurden für jeden Wert der Abszisse t die Ordinaten der verschiedenen Exponentialkurven addiert, und die so erhaltene Summe als Ordinate der neuen Kurve aufgetragen.

Man sieht (Fig. 14), daß, wenn τ klein gegen die Periode T (10^{-7}) ist, die Kurve im wesentlichen nur um τ verschoben wird. Wenn τ aber mit T vergleichbar wird (Fig. 15), ist die scheinbare Verschiebung des Schwerpunktes kleiner als τ, und die Kurve wird stark deformiert. Diese scheinbare kleinere Schwerpunktsverschiebung kommt daher, daß der deformierte Lichtberg nicht nur von einem der ursprünglichen Berge Licht

Fig. 14

erhält, sondern auch vom vorhergehenden. Theoretisch sogar von allen vorhergehenden Lichtbergen. Das kommt in der graphischen Berechnung so zum Ausdruck, daß die Exponentialfunktionen bei 180° abgebrochen und links bei 0 fortgesetzt werden müssen.

Fig. 15 zeigt auch, daß die Kurve unsymmetrisch wird. Für $\tau = \infty$ wird die deformierte Kurve zu einer geraden horizontalen Linie. Die zurückkommende Lichtintensität wird dann konstant sein. Den Fall kann man verwirklichen, wenn man an Stelle des Trogs T eine Glühlampe stellt. Die dann gemessene Drehung wird $\tau = \infty$ entsprechen.

Vom Remissionslicht wird nun ein Teil von der Linse L_3 aufgefangen und nach der Zelle Z hingeschickt.

Der Teil des Fluoreszenzlichtes, der durch das System N_2, Z, N_1 hindurchgelassen wird, wird wieder durch Formel (5) gegeben. Man muß nur für d^2 (die primär ankommende Intensität) den Ausdruck (14) $K(t)$ einsetzen. f^2 wird dann

$$f_\tau^2 = d^2(t+\gamma) \cdot K_\tau(t). \tag{15}$$

Um f_τ^2 graphisch zu berechnen, muß man also die Kurven $K(t)$ und $d^2(t)$ miteinander multiplizieren, indem man sie um die zur Entfernung des Troges T entsprechende Phasendifferenz γ gegeneinander verschiebt. Die im Laufe einer Periode hindurchgelassene Intensität F_τ^2 ist wie früher durch die von der

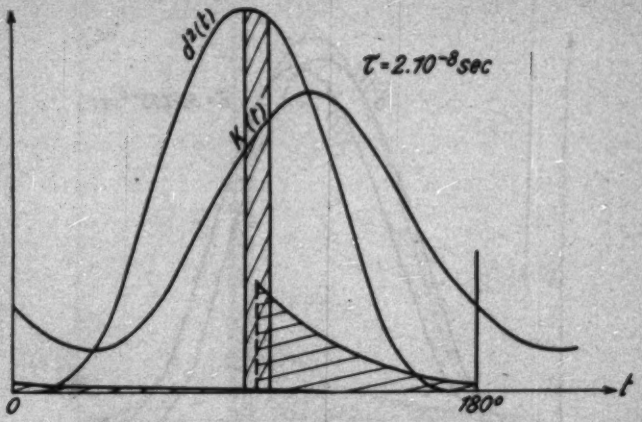


Fig. 15

Kurve f_τ^2 eingeschlossene Fläche gegeben. Der nicht hindurchgelassene Teil beträgt dann (vgl. Formel 5)

$$G_\tau^2 = D^2 - F_\tau^2, \tag{16}$$

ist also durch den übrig bleibenden Teil der Fläche D^2 gemessen, und der zu erwartende Drehwinkel δ_τ wird durch die Formel

$$\operatorname{tg} \delta_\tau = \frac{F_\tau}{G_\tau} \tag{17}$$

wiedergegeben.

Wenn man nun für eine Entfernung 2,80 m des Troges T von der Zelle Z die graphische Berechnung für $\tau_1 = 5{,}17 \cdot 10^{-9}$, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ und $\tau_3 = \infty$ Sek. durchführt, erhält man

$$\delta_{\tau_1} = 34°{,}1 \qquad \delta_{\tau_2} = 28{,}7 \qquad \delta_{\tau\infty} = 33{,}1.$$

Wenn anstatt des Troges T der Spiegel S in der Ent-

fernung 2,80 m stünde, würde man (vgl. Fig. 6) eine Drehung $\delta_\infty = 38°{,}7$ erhalten.

Tragen wir als Abszisse die Differenz $\delta_\infty - \delta_{\tau_i}$ und als Ordinate die dementsprechenden mittleren Abklingungszeiten τ_i auf, so erhalten wir die Kurve *a* der Fig. 16.

Man sieht, daß für Differenzen zwischen 5,5° und etwa 11°

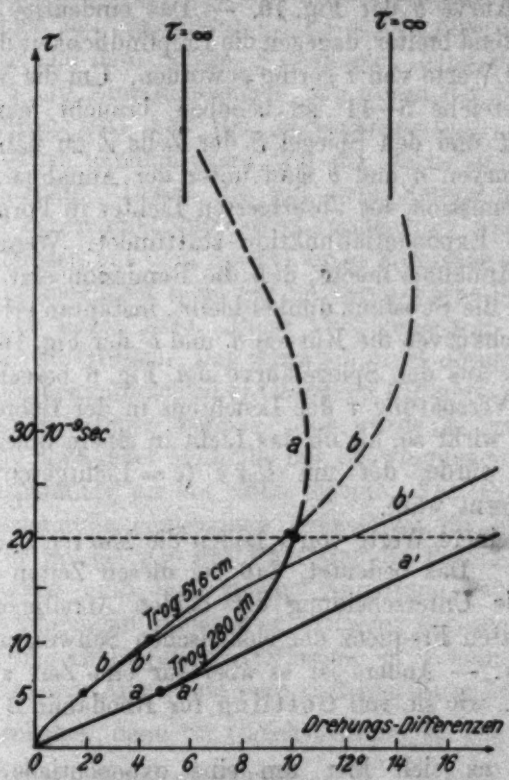


Fig. 16

die Zuordnung einer Zeit τ nicht eindeutig ist. Sie ist nur für Differenzen unterhalb 5,5 eindeutig zu verwenden. Diese Mehrdeutigkeit kann man aber leicht beheben, wenn man Trog und Spiegel in kleinerer Entfernung als 2,80 m, z. B. in der Entfernung 51,6 cm, aufstellt, wodurch die Empfindlichkeit der Methode im Bereich kleiner τ zwar abnimmt, dafür das Eindeutigkeitsgebiet sich bis etwa 12° erstreckt.

Wenn man die graphische Berechnung für die zu dieser

Entfernung entsprechende Phasenverschiebung γ wiederholt, erhält man für $\tau_1 = 5{,}17 \cdot 10^{-9}$, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ und $\tau_3 = \infty$ sec

$$\delta_{\tau_1} = 45^0{,}1 \qquad \delta_{\tau_2} = 37^0{,}2 \qquad \delta_{\tau_3} = 33^0{,}1 .$$

Mit dem Spiegel bei 51,6 cm würde man (Fig. 6) $\delta_s = 46{,}9^0$ erhalten. Trägt man wieder die Differenzen $\delta_s - \delta_{\tau_i}$ als Abszisse und die entsprechenden Zeiten τ_i als Ordinaten ein, so entsteht die Kurve b der Fig. 16. — Das eindeutige Gebiet ist jetzt bedeutend breiter, dagegen die Empfindlichkeit der Messung für kleinere Werte von τ gering geworden. Um die Mehrdeutigkeit im Bereiche 5—11° zu beheben, braucht man also nur den Trog T und den Spiegel S der Zelle Z zu nähern.

Die Kurven a und b sind unter der Annahme berechnet, daß die Remission des absorbierten Lichtes in Form einer abnehmenden Exponentialfunktion stattfindet. Wenn man dagegen die Annahme macht, daß die Remission erst nach einer Zeit, in der die Substanz dunkel bleibt, instantan erfolgt, erhält man als Eichkurven die Kurven a' und b' der Fig. 16. a' und b' sind direkt aus der Spiegelkurve der Fig. 6 berechnet. Denn eine reine Verspätung τ des Leuchtens in der fluoreszierenden Flüssigkeit wirkt so, als ob das Licht in einem Spiegel zurückreflektiert würde, der um $^1/_2 \tau c$ (c = Lichtgeschwindigkeit) weiter entfernt wäre.

Für kleinere Werte von τ laufen die Kurven a, a' und b, b' zusammen. Das bedeutet, daß bei diesen Zeiten τ eine experimentelle Unterscheidung der beiden Annahmen, bei der hier benutzten Frequenz der elektrischen Schwingungen, nicht möglich ist. — Anders ist es aber für eine Zeit τ von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ Sek., wie sie von Gottling für Rhodamin B angegeben wird.

Wenn es sich hier um eine exponentielle Remission handeln würde, müßte man für beide Entfernungen des Troges T ungefähr dieselbe Drehungsdifferenz erhalten. Denn die Kurven a und b schneiden sich für $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$. Dagegen, wenn eine Dunkelzeit existieren würde mit darauffolgender instantaner Emission, müßte man das eine Mal etwa 12° (Fig. 16), das andere mal etwa 18° Drehungsdifferenz erhalten. Auf diese Weise wäre es also möglich, zwischen Dunkelzeit und exponentiellem Abklingen experimentell zu entscheiden. Wenn beides gleichzeitig vorhanden sein sollte, müßte man Werte erhalten, die zwischen die zwei betrachteten Extremfälle zu liegen kämen.

Da die von mir gefundenen Zeiten alle kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ sind, also im Bereiche liegen, wo die Kurven a, a' und b, b' zusammenfallen, kann man sie so berechnen, als ob es sich um eine reine Verspätung handeln würde.

Meßmethode und Ergebnisse

Die Meßtechnik war hier im wesentlichen dieselbe wie bei der Aufnahme der Spiegelkurve. Es wurde abwechselnd mit dem Trog T und dem Spiegel S gemessen. Eine Meßreihe bestand aus 5—10 Einzelmessungen mit jedem der beiden.

Neu hinzu tritt hier die Farbenkorrektion. Die Kerrkonstante B ist nämlich stark von der Farbe des benutzten Lichtes abhängig. Damit die mit dem Spiegel gemessenen Drehwinkel denen mit Fluoreszenz vergleichbar wären, mußte man beim Messen mit dem Spiegel einen Farbfilter einschalten, dessen Farbe möglichst nahe der mittleren Farbe des Fluoreszenzlichtes zu liegen kam. Diese Bedingung war aber nicht immer genau zu erfüllen. Das war auch nicht nötig, wenn man die wegen Farbenunterschied entstandene Differenz messen und in Abrechnung bringen konnte. Das wurde so erreicht, daß man vor und nach jeder Meßreihe mit Schwingungen Meßreihen mit Gleichspannung an der Zelle machte. Die Differenz der mit Gleichspannung gemessenen Drehwinkel für Fluoreszenzlicht und für Spiegel mit Farbfilter war die Farbenkorrektion. Diese Differenz muß, auf gleiche Amplitude gebracht, von der mit Schwingungen gemessenen Differenz abgezogen werden, um die reine Abklingungszeitdifferenz zu bekommen. Das Bringen auf gleiche Amplitude kann auch hier durch lineare Interpolation geschehen, denn für Gleichspannung ist $\delta = \frac{\alpha}{2} \pi B l \mathfrak{E}^2$, also für zwei verschiedene Farben, d. h. für zwei Werte der Kerrkonstante B, wird

$$\frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_1} = \frac{B_1 - B_2}{B_1}.$$

Für Wechselspannung hat eine Änderung von B eine Änderung vom Parameter p zur Folge (Formel 8 und 8'). Wir haben aber schon früher gesehen (vgl. Fig. 9), daß bei Änderungen von p eine lineare Interpolation erlaubt ist.

Das Vergleichen mit Gleichspannung vor und nach der Meßreihe mit Schwingungen beseitigte aber auch eine andere Fehlerquelle: Der Krater des Kohlenbogens brannte nicht

immer an derselben Stelle. Eine Änderung der Lage des Kraters verursachte aber eine entsprechende Änderung der Richtung

Tabelle 2

Lösung	Schwingungen Fl. Licht	Schwingungen Spiegel	Schwingungen Diff.	Gleichspannung Fl. Licht	Gleichspannung Spiegel	Gleichspannung Diff.	Gesamtdifferenz	Verschiebung cm	Korrektion	Korrekt.-Verschieb. cm	Zeit τ 10^{-9} sec
Rhodamin B in Glyzerin	39,1	44,0	4,9	42,9	44,0	+ 1,1	3,8	47,8	5	52,8	3,5
	40,6	44,0	3,4	45,1	44,0	− 1,1	4,5	56,7	5	61,7	4,1
	40,2	44,0	3,8	45,1	44,0	− 1,0	4,8	60,4	5	65,4	4,4
	41,1	44,0	2,9	45,8	44,0	− 1,8	4,7	59,2	5	64,2	4,3
	41,9	44,0	2,1	47,8	44,0	− 3,8	5,0	63,0	5	68,0	4,5
				46,0	44,0	− 2,0					
	40,1	44,0	3,9	45,2	44,0	− 1,2	5,1	64,2	5	69,2	4,6
				45,2		− 1,2					
	42,8	44,0	1,2	46,9	44,0	− 2,9	4,4	55,4	5	60,4	4,0
				47,6		− 3,6					
	42,6	44,0	1,4	46,9	44,0	− 2,9	4,6	58,0	5	63,0	4,2
				47,6		− 3,6					
	39,1	44,0	4,9	44,4	44,0	− 0,4	5,2	65,5	5	70,5	4,7
				44,3		− 0,3					
Rh. B in Wasser	42,6	44,0	1,4	46,6	44,0	− 2,6	3,9	49,2	5	54,2	3,6
				46,3		− 2,3					
	42,9	44,0	1,1	46,2	44,0	− 2,2	2,5	31,5	5	36,5	2,4
				44,6		− 0,6					
	42,9	44,0	1,1	46,4	44,0	− 2,4	2,7	34,0	5	39,0	2,6
				44,7		− 0,7					
	41,3	44,0	2,7	43,9	44,0	+ 0,1	2,6	32,8	5	37,8	2,5
Uranin in Glyzerin	42,5	44,0	1,5	43,7	44,0	+ 0,3	1,7	21,4	5	26,4	1,8
				44,6		− 0,6					
	42,8	44,0	1,2	43,6	44,0	+ 0,4	1,2	15,1	5	20,1	1,3
				44,3		− 0,3					
	41,8	44,0	2,2	43,8	44,0	+ 0,2	2,1	26,5	5	31,5	2,1
				44,0		0,0					
	42,2	44,0	1,8	44,0	44,0	0,0	1,9	23,9	5	28,9	1,9
				44,2		− 0,2					
	42,5	44,0	1,5	43,9		+ 0,1	1,4	17,6	5	22,6	1,5
	39,8	44,0	4,2	44,4	44,0	− 0,4	4,6	58,0	5	63,0	4,2
	40,0	44,0	4,0	42,9	44,0	+ 1,1	2,5	31,5	5	36,5	2,4
				42,2		+ 1,8					
	41,1	44,0	2,9	44,0	44,0	0,0	2,8	35,3	5	40,3	2,7
				43,8		+ 0,2					
Ur. in Wasser	40,3	44,0	3,7	42,5	44,0	+ 1,5	2,2	27,7	5	32,7	2,2
	39,9	44,0	4,1	42,5	44,0	+ 1,5	2,6	32,8	5	37,8	2,5
	39,1	44,0	4,9	41,8	44,0	+ 2,2	2,7	34,0	5	39,0	2,6
	40,6	44,0	3,4	42,4	44,0	+ 1,6	2,2	27,7	5	32,7	2,2
				43,2		+ 0,8					

der zwei Lichtbündel, die vom Kalkspat K in das Nikol N_3 hineingingen. Diese zwei Bündel wurden dann von der Austrittsblende des Nikols N_3 verschieden stark durchgelassen. Das Auge empfand dann die Bilder zueinander verschieden hell,

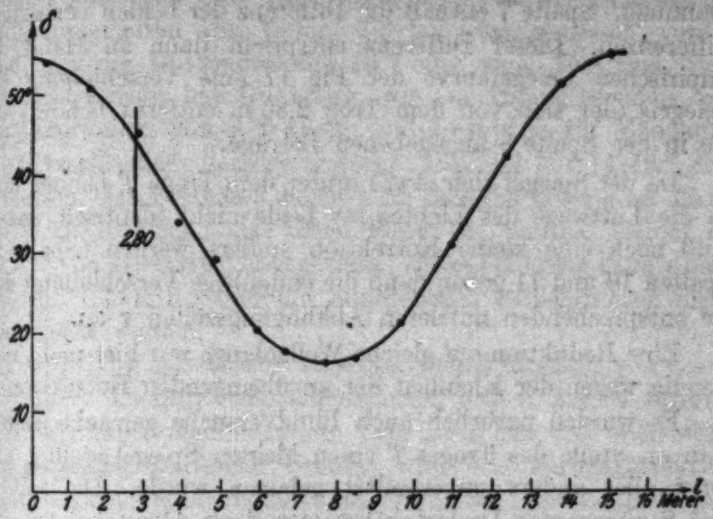


Fig. 17

je nach der Lage des Bogenkraters. Wenn man sofort vor und nach jeder Meßreihe mit Schwingungen Meßreihen mit Gleichspannung macht, wird dieser Fehler zum guten Teil beseitigt.

Es wurden auf diese Weise Messungen mit verschiedenen fluoreszierenden Lösungen durchgeführt.

Tabelle 3

	Zeit 10^{-9} sec	Bemerkungen	Nr.		Zeit 10^{-9} sec	Bemerkungen	Nr.
Rhodamin B in Glyzerin	3,5	Mittlere Konzentr.	1	Uranin in Glyzerin	1,8	Große Konzentr.	14
	4,1	„ „	2		1,3	„ „	15
	4,4	„ „	3		2,1	1/100 „	16
	4,3	„ „	4		1,9	1/10000 „	17
	4,5	20—30 mal verdünnt	5		1,5	„ „	18
	4,6	„ „	6			—	
	4,0	Zimmertemperatur	7	Uranin in Wasser Neue Lösung	4,2	—	19
	4,2	~ 120° Temperatur	8		2,4	—	20
	4,7	—	9		2,7	—	21
Eh B in Wasser	3,6	—	10		2,2	—	22
	2,4	—	11		2,5	—	23
	2,6	—	12		2,6	—	24
	2,5	—	13		2,2	—	25

Tab. 2 gibt in den ersten Spalten die schon auf gleiche Amplitude gebrachten gemessenen Drehwinkel für Fluoreszenzlicht und mit dem Spiegel S. Die dritte Spalte gibt die Differenz der beiden ersten an. Die drei folgenden dasselbe für Gleichspannung. Spalte 7 enthält die Differenz der beiden vorherigen Differenzen. Dieser Differenz entspricht dann an Hand der empirischen Spiegelkurve der Fig. 17 eine Verschiebung des Spiegels (der sich von dem Trog 2,80 m entfernt befand) um die in der Spalte 8 angegebenen Beträge.

Da der Spiegel sich etwas hinter dem Troge T befand und, da die Luftwege des Lichtes für beide nicht identisch waren, muß noch eine kleine Korrektion addiert werden (Spalte 9). Spalten 10 und 11 geben dann die endgültige Verschiebung und die entsprechenden mittleren Abklingungszeiten τ an.

Eine Reduktion auf gleiche Wellenlänge war hier nicht notwendig wegen der Kleinheit der anzubringenden Korrektionen.

Es wurden natürlich auch Blindversuche gemacht, indem man an Stelle des Troges T einen kleinen Spiegel stellte, und sonst alles andere unverändert gelassen wurde. Die mit T und S gemessenen Drehwinkel zeigten dann Abweichungen, die kleiner waren als 0,6°.

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse und die Bedingungen, unter denen die einzelnen Zahlen gemessen wurden.

Diskussion der Ergebnisse

Es wurde nach einem Einfluß der Konzentration auf die Abklingungszeit bei Rhodamin- und bei Uraninlösungen gesucht. Dieser Einfluß, wenn er existiert, scheint klein zu sein. Aus den Messungen ist er nicht bemerkbar. Es wurde dann versucht, ob der Wert der Abklingungszeit von der Temperatur der Lösung stark abhängig war. Dazu wurde mit einer Lösung von Rhodamin B in Glyzerin zunächst bei Zimmertemperatur eine Meßreihe vorgenommen, dann die Lösung mit dem Bunsenbrenner erwärmt und eine neue Meßreihe gemacht. Die Ergebnisse sind in Zeilen 7 und 8 der Tab. 8 angegeben. Wie man sieht, scheint auch die Temperatur keinen wesentlichen Einfluß auf τ zu haben.

Dagegen scheint das Lösungsmittel von Bedeutung für die Abklingungszeit zu sein. Bei Rhodamin B ergeben sich deut-

lich kleinere Zahlen in Wasser als in Glyzerin. Derselbe Einfluß ist für Uranin nicht zu erkennen.

Die hier gefundenen Abklingungszeiten sind auffallend klein. Man muß sich daran erinnern, daß die Fluoreszenzabklingungszeiten von Gasen, die bis jetzt gemessen worden sind, von der Größenordnung 10^{-8} oder sogar 10^{-7} sind.

Andererseits hat Gottling, wie am Anfang erwähnt, mit der Anordnung von Abraham und Lemoine für Rhodamin in Glyzerin eine Verzögerungszeit $\tau = 2{,}11 \mp 0{,}14 \cdot 10^{-8}$ Sek. gemessen. Ich bekomme dagegen für dieselbe Lösung im Mittel $4{,}3 \mp 0{,}3 \cdot 10^{-9}$ Sek., also einen Wert, der fünfmal kleiner ist als der von Gottling angegebene. Diese Differenz kann durch die von Gottling und mir angegebenen Fehlergrenzen nicht überbrückt werden.

Gottling spricht aber in seiner Arbeit nirgends von einem Farbfilter. Es liegt nahe anzunehmen, daß er keinen benutzt hat. Wir haben andererseits in Tab. 2 gesehen, daß auch wenn ein passender Farbfilter benutzt wird, die Farbenkorrektion keineswegs zu vernachlässigen ist. Wenn man überhaupt keinen Farbfilter verwendet, werden die wegen der starken Abhängigkeit der Kerrkonstante von der Farbe des Lichtes entstandenen Fehler bedeutend größer als der zu messende Wert. Dieser Fehler beeinflußt das Ergebnis in dem Sinne, daß zu große Abklingungszeiten vorgetäuscht werden.

Sollte die Differenz der von beiden Verfassern gefundenen Zeiten trotzdem reell sein, so könnte sie nur so gedeutet werden, daß Gottling die Fluoreszenz unmittelbar mit dem Lichte eines elektrischen Funkens angeregt hat, also vornehmlich mit kurzwelligem Lichte, dagegen meine Apparatur ultraviolett undurchlässig war, so daß die Fluoreszenz nur mit sichtbarem Lichte erregt wurde. Es könnte nun so sein, daß bei Erregung der Fluoreszenz mit sichtbarem Lichte die atomaren Vorgänge anders wären, als wenn man mit ultraviolettem Lichte erregt. Indizien dafür liegen in den Ergebnissen einer Arbeit von W. L. Lewschin[1]) vor, wonach der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes von mit linear polarisiertem Lichte erregten Rhodamin B-Lösungen von der Farbe des erregenden Lichtes abhängig ist. Lewschin[2]) hat selber dies dahin gedeutet, daß

1) Zeitschr. f. Phys. **26**. S. 274. 1924.
2) Zeitschr. f. Phys. **32**. S. 314. 1925.

die mittlere Abklingungszeit von der Farbe des erregenden Lichtes abhängig sein soll.

Es wird versucht, um diese Frage zu klären, die Apparatur ultraviolettdurchlässig zu machen.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß man den Zahnradunterbrecher von Fizeau zur Messung der Lichtgeschwindigkeit mit Vorteil durch eine elektrooptische Anordnung ersetzen kann. Die Theorie der neuen Anordnung wird angegeben.

2. Die Folgerung der Maxwellschen Theorie, wonach die Länge der stehenden Wellen längs Lecherschen Drähten gleich der Wellenlänge im Dielektrikum ist, wird zum ersten Male geprüft.

3. Einige Beobachtungen über eine wirbelerzeugende Wirkung einer Gleichspannung auf die in der Kerrzelle befindliche Flüssigkeit werden angegeben.

4. Es werden Fluoreszenzabklingungszeiten von flüssigen Farbstofflösungen unter verschiedenen Bedingungen gemessen und von der Größenordnung 10^{-9} Sek. gefunden.

5. Die erzielten Ergebnisse werden mit dem von Gottling angegebenen fast zehnmal so großen Wert verglichen, und eine mögliche Ursache der Diskrepanz wird angegeben.

Hrn. Prof. Peter Pringsheim bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein dauerndes Interesse und seine ständige Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet. — Hrn. Prof. Kiebitz für manchen Ratschlag betreffend die elektrische Anordnung, und der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik für die Gewährung von Mitteln zur Anschaffung eines Teiles der nötigen Instrumente, gebührt auch mein Dank.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1926.

(Eingegangen 28. August 1926)

4. *Die Dielektrizitätskonstanten gutleitender Elektrolytlösungen;*

von H. Hellmann und H. Zahn

(Zweiter Teil)

In diesen Annalen[1]) haben wir kürzlich ein neues Meßprinzip mitgeteilt und diskutiert, welches es ermöglicht, die Dielektrizitätskonstanten von gut leitenden Elektrolytlösungen zu bestimmen. Nachstehend soll nun die bisher vorwiegend benutzte Versuchsanordnung beschrieben und über damit erhaltene Ergebnisse berichtet werden.

Wie schon im ersten Teil[2]) erwähnt wurde, ist die Genauigkeit, mit der Absolutwerte der Dielektrizitätskonstante erhalten werden können, noch nicht sehr befriedigend, wobei wir andererseits hervorheben wollen, daß unsere Methode bis jetzt die einzige ist, die bei so hohen Leitfähigkeiten überhaupt zu messen gestattet. Der Grund dafür, daß die theoretisch erreichbare Genauigkeit nicht erhalten wird, ist im wesentlichen der, daß man für die Zwecke der Rechnung mit einer idealisierten Anordnung arbeiten muß bzw. daß die praktisch notwendigen Abweichungen davon sich rechnerisch nicht streng genug erfassen lassen. Hierauf soll an geeigneter Stelle näher eingegangen werden. Wohl aber gewährt das Verfahren die Möglichkeit, vergleichende Messungen mit recht hoher Genauigkeit anzustellen. In dieser Mitteilung möchten wir daher auf diesen Punkt das Hauptgewicht legen, zugleich aber erwähnen, daß eine Verbesserung der Anordnung in dem Sinne, sie auch für Absolutmessungen noch geeigneter zu gestalten, uns nach unseren Erfahrungen nicht ausgeschlossen erscheint und daher auch fernerhin von uns angestrebt wird.

Des weiteren sei hier vorweg erwähnt, daß die hier mitgeteilten Ergebnisse hinsichtlich der erreichten Leitfähigkeits-

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. 80. S. 191. 1926.
2) a. a. O. S. 193.

werte noch etwas hinter den Grenzen[1]) zurückbleiben, welche die Betrachtungen unserer ersten Mitteilung erwarten lassen. Es war bisher nicht möglich, mit den uns zur Verfügung stehenden Senderöhren zu Wellenlängen unter 1 m Wellenlänge vorzudringen, wenigstens nicht, wenn dabei die für das Verfahren erforderliche Konstanz der Wellenlänge und Intensität der Schwingungen eingehalten wurde. So konnten wir nur Lösungen untersuchen, deren Leitvermögen kleiner als $4 \cdot 10^{-2}$ sein mußte und vorteilhaft unter $2 \cdot 10^{-2}$ blieb, wie dies aus der Fig. 1 und den Tabb. 1 und 2 unserer ersten Mitteilung[2]) deutlich hervorgeht. Auch nach dieser Richtung hin sind Versuche im Gange, durch Verwendung besonders konstruierter Röhren eine Erweiterung der Resultate nach besser leitenden Lösungen hin zu erzielen.

Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung war so gut wie möglich den Bedingungen angepaßt, die im ersten Teil unserer Arbeit in dem Absatze[3]) „Theoretische Grundlagen der Methode" behandelt sind. Ein Erregerkreis ungedämpfter Schwingungen induzierte in möglichst loser Koppelung auf ein Paralleldrahtsystem, das auf der einen Seite von einer reflektierenden Wand, auf der anderen durch einen Kondensator begrenzt war, der zur Aufnahme der zu untersuchenden Lösungen diente; er werde in der Folge abgekürzt als „Elektrolytkondensator" bezeichnet. Das Paralleldrahtsystem induzierte seinerseits auf einen aperiodischen „Meßkreis", der ein hochempfindliches, auf den Stromeffekt ansprechendes Hitzdrahtinstrument enthielt, dessen Ausschläge somit ein reziprokes Maß für das Dekrement des Paralleldrahtsystems lieferten, wenn letzteres auf Resonanz mit dem Erregerkreis gebracht war.

An Einzelheiten ist zu dem vorstehend Gesagten folgendes zu bemerken.

1. *Der Erregerkreis* war nach Barkhausen-Kurz[4]) geschaltet, wobei meistens Schottsche *N*-, gelegentlich auch *L*- und *K*-Senderöhren verwendet wurden. Die von uns benutzten Wellenlängen lagen zwischen 90 und 125 cm; zuletzt

1) a. a. O. S. 206.
2) a. a. O. S. 203 u. 204.
3) a. a. O. S. 194ff.
4) H. Barkhausen u. K. Kurz, Phys. Zeitschr. 21. S. 1. 1920.

wurde ausschließlich mit Wellen von 105—108 cm gearbeitet. Da über diese Schaltung und die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln eine ausführliche Literatur[1]) vorliegt, so beschränken wir uns auf die Angabe, daß wir die besten Resultate hinsichtlich der Konstanz der Schwingungsfrequenz und Intensität erhielten, wenn wir die *N*-Röhren mit einer Heizstromstärke von 1,06—1,07 Amp. betrieben; die an das Gitter gelegte Spannung war + 150 Volt, die an den bei normalem Betrieb als Anode dienenden Zylinder — 50 Volt. Die Intensität des Gitterstromes betrug dabei etwa 32 Milliamp. Die gemachten Angaben sind Durchschnittswerte, da die günstigsten Bedingungen von Röhre zu Röhre etwas variieren. In einer Beziehung unterschied sich unsere Schaltung etwas von den bisher angegebenen, indem nicht, wie sonst üblich, freie Antennen an Gitter und „Anode" gelegt waren, sondern eine geschlossene Schleife, wobei zur Trennung der angelegten Gleichspannungen kleine Blockkondensatoren von etwa 1000 cm eingeschaltet waren. Durch diese Anordnung war die Strahlung des Systems außerordentlich herabgesetzt, so daß nur eine sehr geringe direkte Einwirkung des Erregers auf den Meßkreis stattfand.

2. *Das Paralleldrahtsystem.* Folgende Forderungen sind bei der Ausgestaltung des Paralleldrahtsystems zu berücksichtigen, um den a. a. O. gestellten Voraussetzungen zu genügen. Das System muß auf der einen Seite so begrenzt[2]) sein, daß dort totale Reflexion stattfindet, streng genommen durch eine unendlich ausgedehnte Wand aus gut leitendem Material; an dieser Stelle befindet sich also ein Bauch der magnetischen Feld- bzw. der elektrischen Stromstärke. Wird das System durch magnetische Kopplung erregt, so muß die Lage der Kopplungsschleife auch beim Abstimmen auf Resonanz unverändert gegen diesen Schwingungsbauch erhalten bleiben. Ist dabei das System auch auf der gegenüberliegenden Seite vollkommen leitend überbrückt, so daß seine Länge im Resonanzfall gleich der halben Wellenlänge wird, so ist der der ersten reflektierenden Wand gegenüberliegende Bauch der

1) L. Bergmann, Ann. d. Phys. 67. S. 29. 1922; E. W. B. Gill u. J. H. Morell, Phil. Mag. 44. S. 161. 1922; Cl. Schäfer u. J. Merzkirch, Zeitschr. f. Phys. 13. S. 176. 1923; A. Scheibe, Ann. d. Phys. 73. S. 54. 1924; M. T. Grechowa, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 50. 1925.

2) a. a. O., S. 197.

elektrischen Stromstärke die geeignetste Stelle zum Ankoppeln des Meßkreises; auch wenn dessen Lage aus praktischen Gründen etwas dagegen verschoben sein kann, so darf sie doch beim Abstimmen des Systems relativ zu der Stelle dieses Bauches nicht geändert werden. Wird nun die zweite reflektierende Wand durch einen Elektrolytkondensator ersetzt, so daß man die Länge der Paralleldrähte vergrößern muß[1]), um wieder Resonanz zu erhalten, so müssen dabei doch die erste totalreflektierende Wand, die Erregerkopplungsschleife und die des Meß-

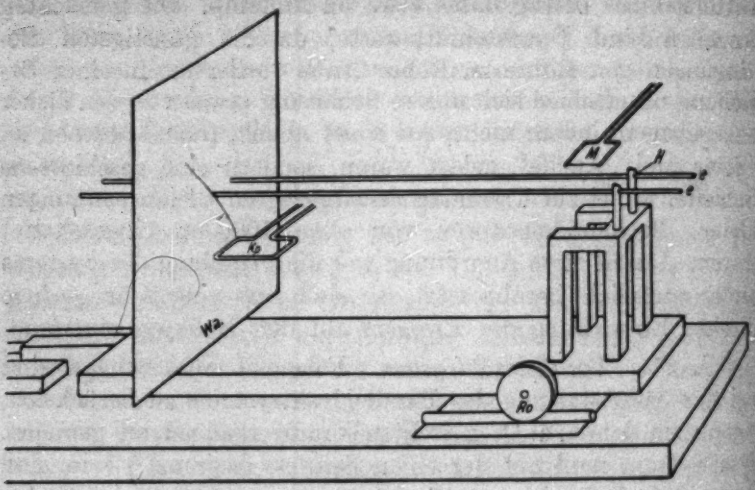


Fig. 2

kreises in ihrer Lage zueinander und zur stehenden Welle unverändert bleiben. Dieser Forderung wurde durch die in Fig. 2[2]) dargestellte Anordnung des Systems zu entsprechen gesucht.

Ein starkes Grundbrett aus fourniertem Hartholz trägt zwei Laufschienen, auf denen ein zweites, gleichartig hergerichtetes Brett auf zwei Rollen *Ro* als Schlitten verschiebbar ist. Der dritte Stützpunkt dieses Schlittens, der zugleich als Angriffspunkt für dessen Bewegung dient, ruht auf einem Messingvierkant, der auf einer Präzisionsschlittenführung befestigt ist, die durch eine nicht eingezeichnete Mikrometerschraube fein verstellt werden kann. Mit der Grundplatte der Anordnung durch ein — gleichfalls nicht eingezeichnetes —

1) a. a. O., S. 211.

2) Die Bezifferung der Figuren, Tabellen und Gleichungen dieser Abhandlung ist fortlaufend mit denen der ersten Arbeit erfolgt.

Holzgestell fest verbunden ist eine quadratische Platte von 30 cm Kantenlänge aus 1,5 mm starkem Kupferblech, welche die total reflektierende Wand *Wa* bildet. Diese Platte wird in zwei Löchern, welche so eng sind, daß die Drähte sich mit loser Reibung verschieben lassen, von dem Paralleldrahtsystem durchsetzt, welches andererseits auf zwei Hartgummisäulen *H* und durch diese und ein Holzgerüst auf dem Schlitten, wie ersichtlich, befestigt ist. Durch *Kp* ist die Kopplungsschleife des Erregers, durch *M* die des Meßkreises angedeutet; der zu untersuchende Elektrolytkondensator ist an den freien Enden *e* des Drahtsystems anzusetzen. *Wa*, *Kp* und *M* stehen also fest im Raume, während die Länge des Paralleldrahtsystems durch Verschieben des Schlittens geändert werden kann.

Da die Kupferplatte *Wa* eine vollkommen widerstandslose Überbrückung der Paralleldrähte bilden soll, so muß sie einen einwandfreien Kontakt mit diesen besitzen. Zu diesem Zweck war auf ihrer Rückseite eine eiserne Querleiste aufgeschraubt, auf welcher die hindurchgeführten Drähte auflagen. Unmittelbar hinter jeder Durchtrittsstelle war ein Quecksilbernapf eingelassen, so daß der Quecksilbermeniskus bis in etwa die halbe Höhe der Durchtrittsöffnung reichte. Die so hergerichtete Wand erfüllte ihre Bestimmung jedenfalls sehr weitgehend, wie aus der Güte der Abschirmung zu ersehen war; Änderungen, die auf der Rückseite vorgenommen wurden, wie das Auflegen einer Brücke auf die überstehenden Drahtenden oder ein Verkürzen derselben übten keinen erkennbaren Einfluß auf die im Meßkreis nachgewiesene Schwingungsintensität aus.

Bei der in dieser Abhandlung beschriebenen Anordnung war der Achsenabstand der durch Ziehen gut gestreckten kupfernen Paralleldrähte $a=25$ mm, der Drahtradius $\varrho=3$ mm. Hieraus bestimmt sich die Kapazität der Längeneinheit der Doppelleitung zu $K=0{,}089$ cm[1]), die Induktivität zu 11,32 cm und die bei den Berechnungen vorkommende Apparatkonstante α zu 70,6 $\mathfrak{C}$, wo $\mathfrak{C}$ die Kapazität des ungefüllten Elektrolytkondensators bedeutet.

Die im vorstehenden skizzierte Apparatur soll so gut wie möglich den bei der Ableitung unserer Beziehungen (5), (6) und (7) zugrunde gelegten Verhältnissen entsprechen, um

---

1) Nach der Gleichung $K = {}^1/_4 \ln a/\varrho$; in unserer ersten Abhandlung fehlt infolge eines Druckfehlers der Faktor ${}^1/_4$.

Absolutmessungen der Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen zu gestatten. Will man nur vergleichende Messungen anstellen, so erhält man eine bequemer zu bedienende Anordnung, wenn man die Abstimmung des Systems statt durch Längenänderung durch Variation eines Kondensators[1]) vornimmt, der an Stelle der totalreflektierenden Wand dem Elektrolytkondensator gegenübergestellt wird. Quantitative Ergebnisse kann sie aber nur liefern nach vorausgegangener Eichung mit leitenden Lösungen bekannter und beliebig variabler Dielektrizitätskonstante. Mit einer solchen Apparatur waren unsere ersten orientierenden Versuche angestellt.[2])

3. *Der Meßkreis.* Von diesem muß verlangt werden, daß er dem Paralleldrahtsystem möglichst wenig Energie entzieht, um nicht dessen Dekrement merklich zu vergrößern; ferner muß er aperiodisch sein, um die Dekrementsbeeinflussung unabhängig von der Einstellung des Systems zu halten. Die schon hierin enthaltene Forderung eines empfindlichen Meßinstrumentes in dem Kreis wird noch dadurch verstärkt, daß die Kopplung zwischen Erreger und Paralleldrahtsystem sehr lose sein muß. Den zu stellenden Empfindlichkeitsansprüchen genügt zwar sehr gut ein Kristalldetektor in Verbindung mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer, der durch eine kleine Schleife an das Paralleldrahtsystem gekoppelt ist; als wesentlicher Nachteil für seine Verwendung kommt in Betracht, daß die Empfindlichkeit nicht längere Zeit konstant bleibt sowie daß der entstehende Galvanometerausschlag im allgemeinen eine komplizierte Funktion der Schwingungsamplitude ist. Ein Ersatz des Detektors durch die uns bekannten Ausführungsformen von Vakuumthermoelementen war nicht möglich, da deren Empfindlichkeit viel zu gering ist, auch läßt sich infolge ihres verhältnismäßig kleinen Widerstandes die Bedingung der Aperiodizität des Meßkreises nicht hinreichend erfüllen. Am besten bewährte sich die Verwendung eines Hitzdrahtinstrumentes nach dem Bolometerprinzip; eine in einem evakuierten Glasrohr befestigte Drahtschleife — Windungsfläche etwa

1) Als hierfür geeignete Kondensatorform empfiehlt sich die von Herweg (Zeitschr. f. Phys. **8**. S. 41. 1920) angegebene, die auch von Walden, Ulich u. Werner (Zeitschr. f. Phys. Chem. **115**. S. 186. 1925) verwendet worden ist.

2) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Zeitschr. **26**. S. 680. 1925.

3,5 qcm — war zum Teil aus feinem Wollastondraht[1]) gebildet. Dieser war mit Silber an die Platinhaltedrähte gelötet, so daß das Gefäß vor dem Abschmelzen von der Pumpe sehr stark erhitzt werden konnte. Bei Innehaltung des für die Empfindlichkeit günstigsten Heizstromes war diese nicht wesentlich geringer als die eines normalen Kristalldetektors, doch wurde bei den Messungen der besseren Konstanz zuliebe nicht mit der maximal erreichbaren gearbeitet. Um das gewöhnlich benutzte Instrument zu kennzeichnen, mögen folgende Angaben dienen. Der normale Belastungsstrom des Wollastondrahtes war etwa 2 Milliamp., sein Widerstand dabei rund 100 Ohm. Eine Änderung dieser Stromstärke um $^1/_2$ Promille bewirkte bei voller Empfindlichkeit des Brückengalvanometers — (1 mm Ausschlag $= 2{,}1 \cdot 10^{-9}$ Amp. bzw. $= 1{,}9 \cdot 10^{-7}$ Volt) — einen Ausschlag von 85 mm. Bei dieser Belastung bestand strenge Proportionalität zwischen dem übergelagerten Stromeffekt und dem Galvanometerausschlag. Die Meßschleife war unmittelbar durch verdrillte Zuführungsdrähte an die Brückenanordnung angeschlossen; die Kapazität dieses Doppeldrahtes genügte vollkommen zum Ausgleich der in der Schleife induzierten Schwingungen, so daß sich die Einschaltung eines besonderen Parallelkondensators erübrigte. Zu bemerken ist noch, daß die Trägheit des Instrumentes so gering war, daß sie neben der Einstellungsdauer des im aperiodischen Grenzzustand verwendeten Galvanometers von 12 Sek. nicht merklich in Betracht kam. Gegen Luftzug war das Instrument durch eine Wattepackung geschützt. Da die Versuche, auch im Hinblick auf die Temperaturkonstanz der Lösungen in einem gegen Norden im Kellergeschoß des Instituts gelegenen Raum ausgeführt wurden, so änderte sich die Ruhelage des Galvanometers nur sehr langsam und stetig, so daß das Messen mit dem Bolometer trotz der verhältnismäßig hohen Empfindlichkeit keine wesentlichen Schwierigkeiten mit sich brachte.

4. *Aufstellung der Apparatur.* Bei der Aufstellung der Apparatur war sorgfältig darauf geachtet, daß gegenseitige Beeinflussung der Systeme Erreger, Paralleldrahtanordnung, Meßkreis außer an den Kopplungsstellen möglichst vermieden war, was durch geeignete gegenseitige Lagerung sowie durch

1) Durchmesser des Wollastondrahtes 5 μ; bei Drähten von 3 μ war die Nullpunktskonstanz weniger gut.

passende Führung der Zuleitungsdrähte erreicht war. Ablesung der Galvanometerausschläge sowie Betätigung der Resonanzeinstellung erfolgte von genügend großem Abstand von den Systemen aus, wobei passend aufgestellte große Metallschirme zur Abschirmung kapazitiver Einwirkungen beitrugen.

Einzelheiten über die Vornahme der Messungen; Fehlerquellen und Korrektionen

Die im nachstehenden Kapitel behandelten Punkte betreffen im wesentlichen das Problem, die Dielektrizitätskonstanten leitender Substanzen dem Absolutwerte nach zu messen, dessen befriedigende Lösung nur davon abhängt, wie genau der Einfluß der unvermeidlichen Abweichungen von den getroffenen rechnerischen Vereinfachungen der Aufgabe erfaßt werden kann.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir Beziehungen angegeben, aus denen die Abhängigkeit des Dekrements bzw. des damit verknüpften Galvanometerausschlages im Resonanzfall von der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante der Lösung zu entnehmen ist. Wir haben ferner zwei Wege angedeutet, um den Absolutwert der Dielektrizitätskonstante zu ermitteln, einmal aus der Bestimmung derjenigen Leitfähigkeit, bei welcher bei gegebener Wellenlänge der Galvanometerausschlag einen Minimalwert annimmt; ferner einen zweiten, bei dem der Elektrolytkondensator bezüglich seiner dämpfenden Wirkung verglichen wird mit einem anderen berechenbaren Endwiderstand geeigneter Größe. Es ist schon dort gezeigt worden, daß das erstgenannte Verfahren eigentlich nur für Orientierungszwecke genügen kann; es soll daher hier zunächst nicht weiter betrachtet werden.[1])

Die Anwendung unserer Formeln erfordert die Kenntnis der auf S. 199 definierten Größen α, β, γ[2]); weiterhin des Dämpfungsfaktors $\varkappa$ sowie bei Benutzung von Vergleichswiderständen die ihres Widerstandes R' und ihrer Induktivität L'; ferner ist zu untersuchen, wie weit die auf S. 195 gemachten

1) Wir werden uns seiner an einer späteren Stelle dieser Abhandlung bedienen, da es wenigstens vorläufig noch der anderen Methode überlegen ist.

2) Die dort noch aufgeführte Größe δ übt einen so außerordentlich kleinen Einfluß auf das Resultat aus, daß sie praktisch außer acht gelassen werden kann.

Vereinfachungen zulässig sind bzw. welche Korrektionen dadurch gegebenenfalls nötig werden.

1. *Ermittelung der Größe* α. $\alpha = 2\pi\mathfrak{C}/K$ stellt sich dar als das Verhältnis der Kapazität $\mathfrak{C}$ des ungefüllten Elektrolytkondensators zu der eines Zentimeters des Paralleldrahtsystems, die wir vorstehend zu $K = 0{,}089$ cm bzw. $= 9{,}88 \cdot 10^{-14}$ Farad angegeben haben. Hierbei wird K leicht genau bestimmt, denn da es nur von $\log a/\varrho$ abhängt, gehen Fehler von a/ϱ bei dem getroffenen Verhältnis $a : \varrho = 16{,}7$ nur mit dem 8. Teil ihres Betrages in den Wert von K ein. Auf die Größe von α und damit auch auf die zu messende Dielektrizitätskonstante sollten sie prinzipiell überhaupt keinen Einfluß ausüben, da α selbst direkt bestimmt wird. Denn es gestaltet sich die Messung von α im Anschluß an die Betrachtung von S. 211 unserer ersten Abhandlung so, daß zunächst das Paralleldrahtsystem durch eine zweite totalreflektierende Wand an Stelle des Kondensators überbrückt und auf diese Weise die halbe Wellenlänge ermittelt wird. Ersetzt man nun die Plattenbrücke durch den mit einer nichtleitenden Flüssigkeit bekannter Dielektrizitätskonstante gefüllten Kondensator und bestimmt die Drahtverlängerung l, bei der wieder Resonanz auftritt, so erhält man α aus der für Nichtleiter vereinfachten Gleichung[1]) (8)

$$\operatorname{tg}\frac{4\pi l}{\lambda} = \frac{2\alpha\beta}{(\alpha\beta)^2 - 1}.$$

Da in unseren früher gegebenen Formeln $\mathfrak{C}$ und K nicht getrennt, sondern nur in α vorkommen, sollte diese Bestimmung genügen. Indessen zeigt sich bei der Anwendung mehrerer Flüssigkeiten verschiedener Dielektrizitätskonstante, etwa von destilliertem Wasser, Aceton, Wasser-Aceton- sowie Aceton-Benzolgemischen, daß α nicht konstant gefunden wird. Dies ist auch nicht zu erwarten, da die Kapazität des Kondensators sich zusammensetzen muß aus einem der Dielektrizitätskonstante proportionalen Anteil $\varepsilon\mathfrak{C}$ und einer konstanten Zusatzkapazität $\mathfrak{C}_0$, welche ein Maß für die außerhalb der Flüssigkeit verlaufenden Kraftlinien ist. Man benötigt also doch die Kenntnis der Größe K zwecks Ermittlung der hier vorzunehmenden Korrektion, wofür sie als absolut genau bestimmt angesehen werden kann.

---

1) Vgl. hierzu auch P. Drude, Wied. Ann. 61. S. 479. 1897.

Bezüglich der günstigsten Versuchsbedingungen, um nach dem vorstehend angedeuteten Verfahren α mit Hilfe der Gl. (8) zu bestimmen, verweisen wir auf die zitierte Arbeit von Drude[1]), wo diese Fragen ausführlich diskutiert sind; wir bemerken noch dazu, daß man bei der großen Resonanzschärfe, welche die Verwendung ungedämpfter Schwingungen mit sich bringt, diese Bedingungen nicht sehr ängstlich einzuhalten braucht, um selbst noch verhältnismäßig große Kapazitäten mit der Genauigkeit von 2—3 Proz., aus der Einstellschärfe berechnet, zu messen. Eine schwer zu bewertende Unsicherheit kommt jedoch durch den Umstand herein, daß man auf die Benützung von Eichflüssigkeiten angewiesen ist, wobei sich der auch von Walden[2]), Ulich und Werner betonte Mangel an Standardflüssigkeiten hinreichend genau bekannter Dielektrizitätskonstanten bemerkbar macht. Für unsere Zwecke allerdings dürften vorläufig die von Drude für die vorstehend genannten Mischungen gegebenen Tabellen noch vollkommen genügen.

Zu den Messungen, über welche wir in dieser Arbeit berichten, sind zwei Kondensatoren verwendet worden, von denen der größere, im Anschluß an unser Beobachtungsjournal in der Folge als Kondensator IV, der kleinere als Kondensator II bezeichnet werde. Für Kondensator IV wurde gefunden

$$\mathfrak{C} = 0{,}59_5 \text{ cm}, \qquad \mathfrak{C}_0 = 0{,}32 \text{ cm},$$

für Kondensator II entsprechend

$$\mathfrak{C} = 0{,}12_1 \text{ cm}, \qquad \mathfrak{C}_0 = 0{,}24 \text{ cm}.$$

Wenngleich selbst bei dem kleineren Kondensator bei der Untersuchung wäßriger Lösungen mit $\varepsilon = 80$ die Zusatzkapazität $\mathfrak{C}_0$ nur etwa den vierzigsten Teil von $\varepsilon\mathfrak{C}$ beträgt, so sieht man doch, daß die auf S. 195 gemachte vereinfachende Annahme (1), wonach die elektrischen Kraftlinien mit den Strömungslinien zusammenfallen sollen, nicht als hinreichend erfüllt angesehen werden kann. Diesem Umstande läßt sich leicht dadurch Rechnung tragen, daß man die Gleichung für den komplexen

1) Drude, a. a. O., S. 486ff. Streng genommen kann die Zusatzkapazität $\mathfrak{C}_0$ nicht konstant sein, sondern muß wegen der Brechung der Kraftlinien von dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstante der Kondensatorflüssigkeit zu der der Umgebung abhängen. Solange jedoch die erstere sehr viel größer ist, kann man $\mathfrak{C}_0$ als konstant ansehen.

2) P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, Zeitschr. f. Phys. Chem. 115. S. 193. 1925.

Überbrückungswiderstand des Kondensators (1. Abhandl. S. 199) jetzt schreibt

$$1/\Re = 2\pi\,(2\sigma\mathfrak{C} + ic\,1{,}11\cdot 10^{-12}\,(\varepsilon\mathfrak{C} + \mathfrak{C}_0)/\lambda)$$

Denn im ersten Glied, in dem $\mathfrak{C}$ mit σ multipliziert erscheint, spielt es nur die Rolle der reziproken Widerstandskapazität; es wird also die Gültigkeit der Annahme (1) auf den durch die Flüssigkeit beeinflußten Kapazitätsanteil beschränkt. Man sieht, daß man so statt der wahren Dielektrizitätskonstante der Lösung ε eine scheinbare $\varepsilon' = \varepsilon + \mathfrak{C}_0/\mathfrak{C}$ bestimmt, wobei die Einfachheit der Formeln gewahrt bleibt. Die Korrektion ist um so geringer, je kleiner die Kraftlinienstreuung außerhalb der Flüssigkeit ist.[1])

Bei dieser Gelegenheit möge die Frage der günstigsten Kondensatorform etwas näher betrachtet werden, wobei es sich natürlich nur um die praktisch realisierbaren handeln kann. Die von Walden, Ulich und Werner für die Untersuchung wäßriger Lösungen angegebene Form[2]) ist für unsere Zwecke nicht vorteilhaft. Denn abgesehen von der Unsicherheit, welche durch das nicht vollständige Eintauchen der „Elektroden" und der damit verbundenen Möglichkeit verschiedener Benetzung verbunden ist, kann man bei dieser Form nicht erwarten, daß das Korrektionsglied $\mathfrak{C}_0/\mathfrak{C}$ besonders klein wird. Da man bei der Dekrementsmethode nicht in gleichem Maße an die Verwendung extrem kleiner Kondensatoren ge-

1) In Anbetracht der Wichtigkeit, welche die genaue Kenntnis von α bzw. $\mathfrak{C}$ für die Absolutmessung der Dielektrizitätskonstante nach unserer Methode besitzt, haben wir versucht, $\mathfrak{C}$ zur Kontrolle noch auf andere Weise zu bestimmen. Die scheinbar naheliegende Methode, die Kapazität der leeren Kondensatoren mit wesentlich längeren Wellen als Zusatzkapazität mittels des so außerordentlich empfindlichen Überlagerungsverfahrens zu ermitteln, ist unzulässig, da dabei der Einfluß der Umgebung — Zuführungsdrähte usw. — prinzipiell ein ganz anderer gewesen wäre. Das bekannte und für unsere Zwecke an sich einwandfreie Verfahren, $\mathfrak{C}$ durch Widerstandsmessung des mit einer Flüssigkeit bekannten Leitvermögens gefüllten Kondensators zu bestimmen, ließ sich bei diesen kleinen Gefäßen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ausführen. Auch der Versuch, in dieser Weise mit ganz kurzen Gleichstromstößen durch sehr schlecht leitende Flüssigkeiten zu messen, mißlang wegen der sehr schnell einsetzenden Temperatursteigerung der letzteren.

2) P. Walden, H. Ulich und O. Werner, Zeitschr. f. Phys. Chem. 116. S. 275. 1925.

bunden ist wie bei der Resonanzmethode, so glaubten wir zunächst mit der von Drude ursprünglich angegebenen Form trotz der dagegen bestehenden Bedenken[1]) auskommen zu können, wenn wir nur deren Kapazität durch Verwendung verhältnismäßig großer Platten bei kleinem Abstande zu einer möglichst geschlossenen gestalteten (Fig. 3a). Bei Lösungen mit geringem Leitvermögen bis etwa zu dem Wert des Minimumleitvermögens hatten wir insofern Erfolg damit, als wir Unterschiede der Dielektrizitätskonstante bei verschiedenen gleichleitenden Lösungen qualitativ nachweisen konnten. Jedoch ergab sich bei solchen mit höherem Leitvermögen eine eigentümliche Erscheinung. Während nach Überschreiten der

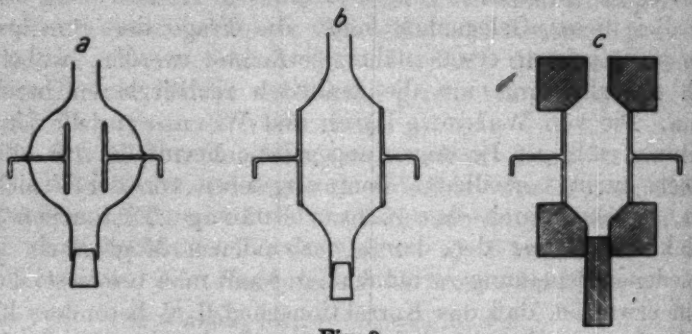


Fig. 3

Minimumsleitfähigkeit, wonach der Kondensator immer mehr als ein Ohmscher Widerstand wirkt, ein fortgesetztes Anwachsen des Galvanometerausschlages bis zu dem durch die Systemdämpfung bedingten Grenzwert zu erwarten war, selbst wenn die Dielektrizitätskonstante dabei stark abgenommen hätte — vgl. hierzu Fig. 1 der ersten Arbeit und die Bemerkung auf S. 207, Zeile 2 von oben — trat in Wirklichkeit ein erneutes Abfallen des Ausschlages ein, das bei Verwendung von Kondensatoren großer Kapazität besonders deutlich war (Fig. 4). Wahrscheinlich ist diese Dämpfungszunahme bedingt durch Wirbelstromverluste in der leitenden Umgebung der in der Flüssigkeit befindlichen Zuführungsdrähte. Jedenfalls verschwand diese Erscheinung, es wurde der zu erwartende Kurvenverlauf erhalten, als wir zu der Kondensatorform 3b übergingen, bei der die auf ein ringförmiges Glasgehäuse aufgeschmolzenen

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Phys. Chem. 14. S. 633. 1894.

Platinbleche jetzt die Flüssigkeit begrenzten. Da mehrere Kondensatoren verschiedener Größe untersucht werden sollten und die Herstellung der Kondensatorform 3b recht schwierig war, gingen wir, zunächst aus rein technischen Gründen, zu der leicht anzufertigenden Ausführung 3c über. Ein durchbohrter Hartgummizylinder ist durch die gut passenden, auf der Flüssigkeitsseite mit Platinblech überzogenen Kondensatorplatten aus 1 mm starkem Messingblech verschlossen, die Abdichtung durch Wachs-Kolophoniumkitt erreicht. Die innere Ausbohrung ist durch Ausdrehen etwas erweitert, damit die an den Rändern

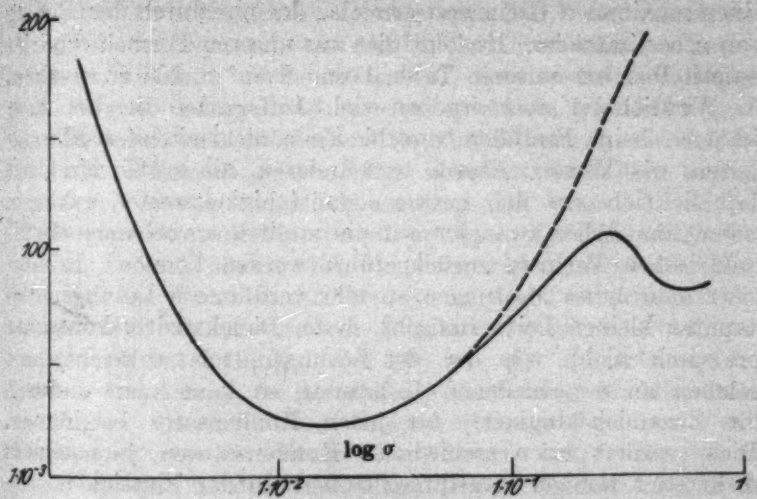


Fig. 4

dichter austretenden Kraftlinien möglichst innerhalb der Flüssigkeit verlaufen. Auch mit diesen Kondensatoren wurde der normale Kurvenverlauf erhalten, außerdem aber konstatierten wir, daß bezogen auf gleiche Kapazität die Kondensatoren mit Hartgummigehäuse einen erheblich größeren Galvanometerausschlag lieferten als die mit Glasgefäß unter gleichen Versuchsbedingungen. Es mußte daher neben dem Energieverlust in der leitenden Lösung ein dielektrischer in den Gehäuseteilen stattfinden, der bei Glas, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen auf diesem Gebiete, bedeutend höher als bei Hartgummi war.

Zur Berücksichtigung dieses Verlustes, der, wenn auch bei Hartgummi klein, für die Dekrementsmethode doch in Be-

tracht kommt und zwar besonders bei sehr schlecht leitenden Lösungen, wo die Verluste in der Flüssigkeit gering werden, muß daher eine Korrektion ermittelt werden, die in den Formeln als zusätzliche Leitfähigkeit auftritt. Um diese Zusatzleitfähigkeit σ_0 zu bestimmen, beachten wir, daß beim Vorhandensein einer Systemdämpfung außerhalb des Elektrolytkondensators, die durch den Dämpfungsfaktor $\varkappa$ charakterisiert ist, der Galvanometerausschlag bei Einfüllen einer absolut nichtleitenden Flüssigkeit in den Kondensator unabhängig von dessen Größe und der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit einen maximalen Grenzwert erreicht, der nur durch den Betrag von $\varkappa$ bestimmt ist. Es folgt dies aus unseren Formeln und ist unmittelbar aus unseren Tabb. 1 und 2 auf S. 208 zu ersehen. In Wirklichkeit aber ergeben sich Differenzen in den Ausschlägen beim Einfüllen verschiedener nichtleitender Flüssigkeiten, wie Wasser, Aceton und anderen, die größer sind, als daß sie sich aus den geringen Leitfähigkeitsresten erklären lassen und daher zwanglos auf die zweifellos vorhandenen dielektrischen Verluste zurückgeführt werden können. Kombiniert man daher Messungen an sehr verdünnten Lösungen bekannten kleinen Leitvermögens, deren Dielektrizitätskonstante praktisch nicht von der des Lösungsmittels abweicht, mit solchen an verschiedenen Isolatoren, so kann man dadurch die Zusatzleitfähigkeit[1]) für jeden Kondensator bestimmen. Diese variiert bei verschiedenen Kondensatoren, je nachdem mehr oder weniger Kraftlinien außerhalb der Flüssigkeit verlaufen; bei den schließlich allein verwendeten Kondensatoren mit Hartgummigehäuse lag sie zwischen 3 und $4 \cdot 10^{-4}$.

Es bleibt schließlich noch die Befestigung der Kondensatoren an das Paralleldrahtsystem zu erwähnen. Die freien Enden der Paralleldrähte waren rechtwinklig umgebogen und trugen kleine Bohrungen, die als Quecksilbernäpfe dienten und in welche die Kondensatoren eingehängt wurden. Die kleinen in Fig. 3 dargestellten Aufhängehäkchen waren dabei so kurz wie möglich bemessen, so daß die umgebogenen Enden der Paralleldrähte bis hart an die Kondensatorplatten heranreichten.

1) Für einen Glaskondensator der Form 3b hatten sich folgende Konstanten ergeben: $\mathfrak{C} = 0{,}19$; $\mathfrak{C}_0 = 0{,}90$; $\mathfrak{C}_0/\mathfrak{C} = 4{,}6$; $\sigma_0 = 5 \cdot 10^{-4}$. Er erwies sich daher in jeder Beziehung ungünstiger als die Kondensatoren mit Hartgummigehäusen.

Störende Übergangswiderstände waren nicht vorhanden, was die sehr gute Konstanz der Ausschläge bei wiederholtem Ein- und Aushängen erkennen ließ.

2. *Die Größen β und γ.* $\beta = \varepsilon'/\lambda$ erscheint in unseren Formeln als die zu ermittelnde Größe; über die erforderliche Messung der Wellenlänge ist außer dem schon Gesagten nur zu bemerken, daß λ die am genauesten zu bestimmende Größe ist und ohne Schwierigkeiten auf etwa 2 Promille erhalten wird.

Was $\gamma = 60\ (\sigma + \sigma_0)$ betrifft, so ist, wenn man die Leitfähigkeit bei den verwendeten hohen Frequenzen als die gleiche annimmt, die man nach dem Kohlrauschschen Verfahren mißt, die Ermittlung einfach und genau. Die Unsicherheit, mit der σ_0 behaftet ist, macht sich nur bei der Untersuchung schlechtleitender Lösungen stärker bemerkbar. Gewisse Schwierigkeiten sind dadurch bedingt, daß es wegen nicht zu berücksichtigender Störungen nicht möglich ist, bei den Messungen die Temperatur der Lösungen durch Bäder konstant zu halten, so daß man deren Leitvermögen nicht ganz sicher kennt. Die durch falsch angenommene Temperaturen bzw. Leitfähigkeiten bewirkten Fehler können aber nur dann einen merklichen Einfluß auf das Resultat ausüben, wenn das Leitvermögen der untersuchten Lösung von dem „Minimumleitvermögen" einigermaßen entfernt ist. Denn es ist, wie die Betrachtung der Tabb. 1 und 2 zeigt, in der näheren Umgebung der Minimumleitfähigkeit die Größe des Galvanometerausschlages von σ und damit auch von der Temperatur[1]) sehr wenig abhängig; in diesem Gebiet werden Ausschlagunterschiede fast ausschließlich durch Differenzen in der Dielektrizitätskonstante bedingt. Man hat also prinzipiell die Möglichkeit, in einem bestimmten Leitfähigkeitsgebiet frei von etwaigen Temperatureinflüssen auf σ zu messen, indem man die hierfür günstigste Wellenlänge

---

1) Abgesehen von dem Einfluß, den die Temperatur auf die Dielektrizitätskonstante der Lösungen ausübt, der vorläufig noch nicht berücksichtigt werden kann. Nimmt man jedoch an, daß der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante b der gleiche ist für Lösungen wie für Wasser, so kann eine Lösung, für welche die Beziehung (7″) $\beta = \gamma_{\min}\sqrt{1 + \frac{2b}{g}}$ gilt, als Temperaturunabhängige Bezugslösung angesehen werden. Hierin bedeutet g den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

wählt. Umgekehrt kann man für eine gegebene Wellenlänge eine praktisch temperaturunabhängige Bezugsnormale schaffen, die zur Kontrolle der Konstanz der Schwingungsintensität dienen kann, indem man einen Kondensator geeigneter Größe mit der betreffenden „Minimumlösung" füllt, den man dann vorteilhaft luftdicht verschließt. Derartige Normalen haben bei dem größten Teil unserer Messungen Verwendung gefunden.

3. *Die Vergleichswiderstände und der Dämpfungsfaktor* $\varkappa$. Auf S. 200 unserer ersten Abhandlung haben wir den Weg angedeutet, um mittels metallischer Vergleichswiderstände die Dielektrizitätskonstante einer leitenden Lösung absolut zu messen. In experimenteller Hinsicht läuft die Aufgabe darauf hinaus, einen Draht ausfindig zu machen, der an Stelle des Elektrolytwiderstandes eingeschaltet, den gleichen Galvanometerausschlag liefert. Dann ist nach Gl. (4'), S. 198

$$(1 - \varkappa\eta) = (1 - \varkappa\eta'),$$

wo η und η' die durch den Elektrolytkondensator bzw. den Ersatzdraht bewirkten Dämpfungen definieren, während $\varkappa$ die Wirkung der übrigen im System enthaltenen Energieverluste darstellt. Wir schreiben die für die Berechnung zu verwendende Gl. (6) in der Form

$$\varepsilon' = \lambda\sqrt{2\varphi\gamma/\alpha - (\gamma^2 + 1/\alpha^2)} \tag{6'}$$

wo $\varphi = (1 + \eta'^2)/(1 - \eta'^2)$ durch die Konstanten des Vergleichsdrahtes bestimmt ist nach der an gleicher Stelle gegebenen Gleichung

$$\eta'^2 = [(R' - 1/cK)^2 + (\omega L')^2]/[(R' + 1/cK)^2 + (\omega L')^2]$$

R' und L' bedeuten den Widerstand bzw. die Induktivität des Drahtes für Wechselstrom der Kreisfrequenz ω, K wieder die Kapazität pro Zentimeter der Doppelleitung. Beim Einsetzen numerischer Werte ergibt sich, daß der Ausdruck für φ noch erheblich vereinfacht werden kann.

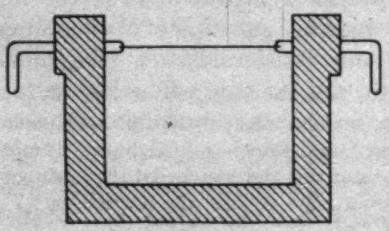


Fig. 5

Die Induktivitäten der benützten Drähte — es wurden kurze Konstantandrähte verwendet, die in der aus Fig. 5 ersichtlichen Weise montiert

waren — lagen je nach deren Durchmesser[1]) zwischen $7 \cdot 10^{-9}$ und $10 \cdot 10^{-9}$ Henry. Dieser Wert berechnet sich aus der bekannten Formel für den Selbstinduktionskoeffizienten eines geraden Drahtes. Es ist zwar fraglich, ob deren Anwendung für den Fall eines Brückendrahtes zulässig ist; da es sich hier aber nur um ein kleines Korrektionsglied handelt und die direkte Messung aus der Länge des Lechersystems mit dem Widerstandsdraht als Brücke gegenüber der mit einer Plattenbrücke gefundenen auf ungefähr die gleiche Größe führt, darf sie zur ungefähren Bestimmung von L' unbedenklich verwendet werden. Bei einer Wellenlänge von 100 cm ist also $12 < \omega L' < 20$ Ohm. Nun ist K für unser System $= 9{,}88 \cdot 10^{-14}$ Farad und $1/cK = 337{,}4$ Ohm. Solange also R' wesentlich kleiner als $1/cK$ bleibt, was immer der Fall ist, kann $\omega^2 L'^2$ in dem Ausdruck für η'^2 ohne größeren Fehler vernachlässigt werden. Dann wird

$$\varphi = {}^1/_2 [R'^2 + (1/cK)^2]\, cK/R'$$

wofür man, solange R' unter 10 Ohm bleibt, mit einem Fehler von weniger als ein Promille $\varphi = 1/2\, cK\, R'$ setzen kann. Der Fehler, den man in diesem Falle dadurch macht, daß man $(\omega L')^2$ ganz vernachlässigt, beträgt 3,5 Proz.; er wird um so kleiner, je kleiner R' ist. Es folgt daraus, daß trotz der Empfindlichkeit der Funktion φ, wenn η' nahe $= 1$ ist, eine nur angenäherte Kenntnis von L' vollkommen genügt.

Wir wollen die Vereinfachung $\varphi = 1/2\, cK\, R'$ zunächst beibehalten, um den Einfluß der übrigen in Gl. (6′) vorkommenden Größen auf den Wert von ε' besser übersehen zu können. Dann wird, da $\alpha = 2\pi \mathfrak{C}/K$

$$\varepsilon' = \lambda \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi c \mathfrak{C} R'} - (\gamma^2 + 1/\alpha^2)}.$$

Ist der Kondensator einigermaßen groß ($\sim 0{,}5$ cm), so kann bis zu Leitfähigkeiten von $5 \cdot 10^{-3}$ auch noch das Glied $1/\alpha^2$ neben γ^2 vernachlässigt werden.

Der Ausdruck hat den Nachteil, das gesuchte Resultat durch die Differenz zweier Größen zu geben, von denen die zweite nur für kleine Leitfähigkeiten neben der ersten zurücktritt. Macht man nun die Annahme, daß man das in üblicher Weise gemessene Leitvermögen auch noch bei der benutzten hohen Frequenz als sehr genau bestimmt ansehen darf, so ist

1) $1{,}5 \cdot 10^{-3} < 2\varrho < 5 \cdot 10^{-3}$ mm.

für die Sicherheit, mit der ε' erhalten wird, nur das erste Glied[1]) maßgebend, da nur in diesem Größen vorkommen, deren Messung mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Der Einfluß, den ein Fehler von 2 Proz. des ersten Gliedes auf den Wert von ε' ausübt, läßt die nachstehende kleine Tabelle für verschiedene Beträge von γ ersehen.

$\gamma = 60\,(\sigma + \sigma_0)$	0,05	0,2	0,5	0,72	1,0	2,0
Fehler im Werte von ε' .	1	1,1	1,4	1,8	2,6	7,5%

Die Tabelle umfaßt das für unsere Versuchsanordnung in Betracht kommende Leitfähigkeitsgebiet; man ersieht auch hieraus, daß rechts des Minimumleitvermögens — $\gamma > 0{,}72$ — die Verhältnisse für Messungen schnell ungünstig werden.

Hieraus folgt, daß die Genauigkeit, mit welcher sich die Dielektrizitätskonstante bestimmen läßt, im wesentlichen durch diejenige gegeben ist, mit der sich $\mathfrak{C}$ bzw. α sowie R' messen lassen. Die Ermittelung von α ist vorstehend schon besprochen. R', der durch Skineffekt vergrößerte Widerstand des Vergleichsdrahtes, läßt sich direkt nicht messen; man ist darauf angewiesen, ihn aus dem Gleichstromwiderstande auf bekannte Weise zu berechnen bzw. das Widerstandsverhältnis $R' : R$ — Wechselstrom- : Gleichstromwiderstand — aus Kurven[2]) zu entnehmen, in denen es als Funktion des Ausdrucks $\pi\varrho\sqrt{n\sigma}$ dargestellt ist. Da wir die zu verwendenden Drähte teilweise durch Abätzen auf den gewünschten Widerstand bringen mußten, wobei ein definierter Radius ϱ nicht mehr vorhanden war, rechnet man statt mit dem genannten mit dem Ausdruck $\sqrt{n\pi l/R}$, so daß außer dem Gleichstromwiderstand R nur die Drahtlänge l zu bestimmen ist. Bei den dünnen Konstantandrähten ist die Widerstandszunahme selbst bei der hohen Frequenz $n = 2{,}88 \cdot 10^8$ gering; sie beträgt bei den dicksten, die nicht mehr in den Meßbereich hereinfielen, 9 Proz., bei den innerhalb desselben benutzten lag sie zwischen $^1/_2$ und 5 Proz. Die Korrektionen sind daher so klein, daß selbst erhebliche Unsicherheiten in ihrer Bestimmung keinen wesentlichen Einfluß auf das Endresultat ausüben können.

Nach den vorstehenden Ausführungen sollte man annehmen, daß man bei vorsichtiger Bewertung aller Fehlerquellen die Di-

1) Auch wo im zweiten Glied $1/\alpha^2$ zu berücksichtigen ist, wie für den Kondensator II, spielt es nur die Rolle einer Korrektionsgröße.

2) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 11. S. 1141. 1903.

elektrizitätskonstante einer gut leitenden Lösung unter günstigen Bedingungen auf mindestens 5 Proz. genau messen könne, was in Anbetracht des Umstandes, daß in diesem Leitfähigkeitsgebiet bisher überhaupt noch keine Messungen möglich waren, als ein großer Fortschritt zu bezeichnen wäre. Indessen wird diese Erwartung durch die Versuche nicht bestätigt: Messungen bei Benutzung verschiedener Kondensatoren mit einem Kapazitätsverhältnis 1 : 5 ergaben für gleiche Lösungen Werte, die sich um 10—15 Proz. voneinander unterschieden, so daß die Dielektrizitätskonstante einer Lösung im einen Kondensator untersucht, die des Lösungsmittels unterschreiten, im anderen übertreffen konnte.

Die Messungen selbst waren so angestellt, daß zunächst mittels einer Anzahl von Drähten verschiedenen Widerstandes eine Eichkurve aufgenommen wurde, d. h. man verglich die dabei erhaltenen Galvanometerausschläge mit dem, den ein mit einer Minimumlösung gefüllter Normalkondensator passender Größe lieferte. Mit diesen so auf eine Einheit bezogenen Ausschlägen und den aus den Drahtwiderständen berechneten φ-Werten wurde die Eichkurve gezeichnet. Dann wurden mit einem Kondensator mit bekannten Konstanten $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{C}_0$, σ_0 die Ausschläge gemessen und auf denselben Normalkondensator bezogen für eine Reihe von Lösungen bekannten Leitvermögens; Ausschläge und Leitfähigkeiten entsprechend graphisch vereinigt, wodurch die Unterlagen zur Berechnung von ε nach Gl. (6) für einen größeren Konzentrationsbezirk gegeben war.

Die Einstellgenauigkeit war bei diesen Versuchen im allgemeinen sehr befriedigend — Beispiele dafür werden an einer späteren Stelle dieser Abhandlung gebracht —; sämtliche Messungen waren gut reproduzierbar. Die großen Unstimmigkeiten in den Resultaten müssen daher wohl, wie eingangs erwähnt, darauf zurückgeführt werden, daß eine der vier bei der Ableitung unserer Beziehungen gemachten Vereinfachungen[1]) nicht zulässig war. Daß die erste derselben, wonach elektrische Kraftlinien und Stromlinien vollkommen zusammenfallen sollen, nicht streng zutrifft, ist schon erwähnt und durch Einführung der Zusatzkapazität $\mathfrak{C}_0$ berücksichtigt worden; gegen die zweite, daß Kapazität und Induktivität der Doppelleitung gleichmäßig

1) a. a. O., S. 195.

verteilt seien, lassen sich wohl kaum stichhaltige Einwände erheben. Die dritte, nach welcher Kapazität und Induktivität der kurzen Zuführungen zum Elektrolytkondensator die Ausschlagsgröße nicht beeinflussen sollen, haben wir rechnerisch genauer untersucht, indem wir für den Überbrückungswiderstand des Kondensators $\mathfrak{R}$ den Ausdruck ansetzten

$$1/\mathfrak{R} = \frac{1}{\frac{1}{\mathfrak{C}(4\pi\sigma + i\omega\varepsilon)} + \omega L''}$$

während früher

$$1/\mathfrak{R} = 1/W + i\omega\varepsilon\mathfrak{C} = \mathfrak{C}(4\pi\sigma + i\omega\varepsilon)$$

gesetzt war.

Die Kapazität der Zuführungsdrähte ist dabei, wie dies wohl erlaubt ist, neben der des Kondensators vernachlässigt und nur die Induktivität L'' berücksichtigt. Man erhält dann ziemlich komplizierte Ausdrücke, die erkennen lassen, daß tatsächlich dadurch eine Einwirkung auf die Ausschlagsgröße zustande kommt in dem Sinne, daß die beobachteten Abweichungen verkleinert werden. Indessen zeigten Versuche, bei denen die Induktivität der Zuführungsdrähte durch Verlängerung der Kondensatorhäkchen mittels vorgeschuhter Drahtstückchen absichtlich stark vergrößert wurde, daß die Ausschlagsgröße innerhalb der Versuchsfehler unverändert blieb, wenn die Induktivität durch Zwischenschaltung von Drahtstückchen vergrößert wurde. Quantitativ lassen sich daher die beobachteten Abweichungen nicht erklären. In formal entsprechender Weise könnte man auch die vernachlässigte Kapazität der Vergleichsdrähte für die Unstimmigkeiten verantwortlich machen, doch sind die hierdurch hervorgebrachten Einwirkungen viel zu klein.

Daß die an vierter Stelle genannte Vereinfachung, nach welcher der Widerstand aller Teile im System gegen den Überbrückungswiderstand — Elektrolytkondensator oder Vergleichsdraht — zu vernachlässigen sei, gerade für eine Dekrementsmethode unstatthaft sein muß, haben wir schon im ersten Teil ausdrücklich betont. Dem Übelstande, daß die Systemdämpfung sich nicht rechnerisch erfassen läßt, suchten wir durch Einführung des empirisch zu ermittelnden Dämpfungsfaktors $\varkappa$ abzuhelfen, von dem wir mit nachdrücklichem Vorbehalt (S. 197) annahmen, daß er konstant sei und für jede bei den Messungen

in Betracht kommende Länge des Paralleldrahtsystems unverändert bleibe. Streng genommen kann dies natürlich nicht zutreffen, da abgesehen von dem sehr kleinen Widerstandszuwachs bei einer Drahtverlängerung als dämpfungsvermehrend die Zunahme der Strahlungsverluste in Betracht zu ziehen ist, die um so größer wird, je offener das System, je kleiner der Überbrückungskondensator wird.

Um den Einfluß der Strahlungsdämpfung zu untersuchen, wurde der Elektrolytkondensator ersetzt durch einen verstellbaren, verlustfreien Plattenkondensator. Für einen solchen ist $\eta = 1$; es muß daher der Ausschlag $\Phi \sim 1/(1 - \varkappa\eta)^2$ bei konstanter Systemdämpfung $\varkappa$ unabhängig von der Größe der Kondensatorkapazität sein. In der Tat ergab sich eine sehr gute Konstanz des Galvanometerausschlages, wenn die Kapazität des Plattenkondensators von 4—80 cm geändert wurde; da nun die der Elektrolytkondensatoren bei Füllung mit Wasser zwischen 9 und 50 cm lag, so kann man für den in Betracht kommenden Bereich $\varkappa$ als konstant ansehen. Eine merkliche Abnahme des Ausschlages, d. h. Abnahme von $\varkappa$ trat erst bei kleineren Kapazitäten, die nicht mehr gemessen wurden, ein.

Bei diesen Versuchen war sorgfältig darauf geachtet worden, daß die Lage der Hartgummiträger H — Fig. 2 — im Raume möglichst wenig geändert wurde, indem nur die Feineinstellung auf Resonanz mit dem Schlitten vorgenommen wurde, die Grobeinstellung der Systemlänge dagegen nach Lösen der elfenbeinernen Befestigungsschrauben durch Durchschieben der Drähte durch die Träger. Es zeigte sich nämlich, daß der Ausschlag, wenn auch nicht viel, so doch deutlich erkennbar geändert wurde, wenn die Hartgummiträger, die nahe dem Potentialknoten stehen sollten, in größeren Abstand von diesem gebracht wurden. Bequemer konnte man den störenden Einfluß durch Auflegen von Hartgummistückchen auf verschiedene Stellen des Systems nachweisen; die bewirkte Dämpfungsänderung hängt ab von der Lage der Hartgummistückchen zu den Potentialbäuchen. Sehr deutlich zeigten dies Versuche, bei denen man die Stückchen in die Nähe des verstellbaren Plattenkondensators brachte; die Beeinflussung ist um so größer, je kleiner dessen Kapazität, je größer also die elektrische Feldstärke in seiner Umgebung war.

Diese Versuche mit ihrem zu erwartenden Ergebnis, die

sich kaum quantitativ ausführen lassen, dürften wohl die Erklärung für die Abweichungen bei den Dielektrizitätskonstantenmessungen geben. Denn man ersieht daraus, daß in dem für die Messungen wichtigen Bereich $\varkappa$ zwar nicht durch Strahlung merklich beeinflußt wird, wohl aber durch die Verluste, die im Hartgummi der Träger auftreten und die sich mit deren Lage zum Potentialknoten ändern. Stehen die Träger bei der Messung der Wellenlänge, d. h. bei Überbrückung durch eine leitende Platte möglichst dicht im Potentialknoten, so rücken sie bei Einstellung auf Resonanz für den Elektrolytkondensator um so mehr aus dieser Lage, je kleiner der Kondensator und je geringer das Leitvermögen der untersuchten Lösung ist. Damit aber wächst die Systemdämpfung bzw. es nimmt $\varkappa$ ab. So gering diese Einflüsse zu sein scheinen, so sind sie doch in ihren Wirkungen nicht zu unterschätzen. Denn man begeht offenbar einen Fehler, wenn man aus der Gleichheit zweier Ausschläge, von denen der eine bei Einschaltung eines Elektrolytkondensators, der andere mit einem Widerstandsdraht erhalten ist, auf die Gleichheit auch von η und η' schließt; es bedeutet diese Gleichheit vielmehr, daß $\varkappa\eta = \varkappa'\eta'$ ist. Man setzt daher, wenn man Gl. (6′) zur Berechnung von ε verwendet, einen falschen Wert für $\varphi = \frac{1+\eta'^2}{1-\eta'^2}$ ein, der um so unrichtiger wird, je näher η an sich bei 1 liegt. Der Fehler wird demnach um so kleiner, je näher der Minimumsleitfähigkeit man arbeitet; auch ist in dieser Beziehung die Verwendung kleiner Kondensatoren vorteilhaft, für welche η weiter von 1 entfernt ist als bei großen (vgl. Tabb. 1 und 2). Andererseits sind kleine Kondensatoren insofern ungünstiger, als die Unterschiede von $\varkappa$ und $\varkappa'$ bei ihrer Verwendung größer werden.

Daß diese Erklärung ausreicht, um auch die Größenordnung der vorhandenen Unstimmigkeiten zu liefern, möge ein numerisches Beispiel zeigen, das unseren Versuchsverhältnissen angepaßt ist. Für den mit Minimumlösung ($\gamma = 0{,}72$) gefüllten Kondensator IV ist $\eta = 0{,}94$. Würde der Dämpfungsfaktor $\varkappa$ um $^1/_2$ Proz. größer angenommen, als derjenige ($= 0{,}99$), bei dem der zugehörige Vergleichsdrahtausschlag ermittelt ist, so ergäbe sich φ um etwa 25 Proz. zu groß, was einen Fehler von über 20 Proz. im Werte von ε bedingen würde. Tatsächlich sind die Schwankungen, die $\varkappa$ bei Verwendung der Konden-

satoren gegen die Vergleichsdrähte erfährt, auf Grund unserer Messungen beurteilt, sicher erheblich kleiner als vorstehend angenommen. Immerhin ersieht man aus diesem Beispiel, daß Absolutmessungen, zumal in ungünstigen Leitfähigkeitsbezirken auch durch nur kleine Schwankungen der $\varkappa$-Werte sehr beträchtlich gefälscht werden können.

Die Wege zur Verbesserung der Versuchsbedingungen sind nach dem vorstehend Gesagten vorgezeichnet. Was die Apparatur betrifft, so handelt es sich im wesentlichen um die Herstellung eines Kondensators, der möglichst geringe Verluste außerhalb der Flüssigkeit aufweist, bei dem also die Verwendung von dielektrischen Teilen auf ein Minimum reduziert ist; seine Kapazität ist so klein zu wählen, wie es die dem entgegenwirkenden Schwierigkeiten noch zulassen. Die gesamte Versuchsanordnung ist dahin abzuändern, daß die Anbringung dielektrischer Apparatteile soweit wie irgend möglich beschränkt wird und daß dieselben bei Einstellung des Systems auf Resonanz ihre Lage zu den Potentialbäuchen nicht ändern. In methodischer Hinsicht ist zu beachten, daß nur Leitfähigkeitsbezirke in der Nähe der Minimumsleitfähigkeit brauchbar sind, so daß größere Gebiete nur durch Anwendung verschiedener Wellenlängen untersucht werden können. Versuche, die Absolutbestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen in einer so verbesserten Weise zu wiederholen, sind in Angriff genommen.

Was die Bestimmung des $\varkappa$-Wertes selbst betrifft, so hat dieselbe, da $\varkappa$ weder für die Messung noch auch wesentlich für die Vergleichung in Frage kommt, nur insofern Interesse, als sie ein Urteil über die Empfindlichkeit der Anordnung zu gewinnen erlaubt. Wie die Tabb. 1 und 2 sowie die Zusatztabelle 2 zeigen, machen sich Unterschiede in der Größe der Dielektrizitätskonstante um so deutlicher bemerkbar, je näher $\varkappa$ bei 1 liegt. Am einwandfreiesten erhält man $\varkappa$ mit Hilfe von Drahtwiderständen; das Verfahren ist dann identisch mit der von Lindemann[1]) angegebenen Methode der Dekrementsbestimmung. Wir erhielten so bei einer Meßreihe $\varkappa = 0{,}991$; bei einer zweiten, bei der der Meßkreis etwas enger an das Paralleldrahtsystem gekoppelt war, $\varkappa = 0{,}987$.

---

1) R. Lindemann, Verh. Deutsch. Phys. Gesellsch. 11. S. 28. 1909.

Vergleichung von Dielektrizitätskonstanten verschiedener Elektrolytlösungen

Die im vorstehenden diskutierten Schwierigkeiten fallen praktisch vollkommen fort, wenn man zwei Lösungen von angenähert gleichem Leitvermögen in der gleichen Versuchsanordnung auf etwaige Unterschiede ihrer Dielektrizitätskonstante untersucht. Denn es liegen, selbst wenn die Dielektrizitätskonstanten erheblich voneinander verschieden sind, die Resonanzeinstellungen bei gleichleitenden[1]) Lösungen so nahe beisammen, daß $\varkappa$ als vollkommen konstant angesehen werden kann. Die günstigsten Versuchsbedingungen erhält man auch hier, wie dies Fig. 1 und die Tabb. 1 und 2 zeigen, im Minimumgebiet und links desselben, doch kann man unbedenklich auch in weiter entfernte Leitfähigkeitsbezirke vordringen, ohne Störungen durch verschiedenes $\varkappa$ befürchten zu müssen, wenn nur die Vergleichslösung angenähert gleiches Leitvermögen besitzt wie die zu untersuchende. Zweckmäßig verfährt man so, daß man eine Reihe von Lösungen bekannter Leitfähigkeit desselben Elektrolyten untersucht und die Ausschläge als Funktion des Leitvermögens graphisch aufträgt; in dasselbe Blatt zeichnet man die in gleicher Weise gewonnene Kurve für die Lösungen eines zweiten Elektrolyten ein, wobei die Ausschläge durch Einschaltung eines Normalkondensators auf gleiche Einheiten reduziert sein müssen.

Wir haben es für zweckmäßig gehalten, als Vergleichssubstanz, auf welche die anderen Elektrolyte bei gleichem σ bezogen werden sollten, Salzsäure zu wählen, da man dabei mit kleinen molaren Konzentrationen ein großes Leitfähigkeitsgebiet umfassen kann. Denn nimmt man ein Leitvermögen $\sigma = 8 \cdot 10^{-2}$ bzw. $\gamma = 1{,}8$ als die obere Grenze an, bei welcher Unterschiede von 1 Proz. in der Dielektrizitätskonstante noch nachweisbar sein dürften[2]), so erreicht man diese Grenze bei HCl-Lösungen mit einer Konzentration von 0,09 Grammäquivalent/Liter, während z. B. bei $^1/_2 CuSO_4$ eine nahezu 15mal so hohe erforderlich ist. Man darf daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Änderungen der Dielektrizitätskonstante bei HCl-Lösungen kleiner sind als bei anderen Elektrolytlösungen gleicher Leitfähigkeit. Setzt man

1) Vorausgesetzt, daß σ nicht sehr klein ist.
2) Vgl. die 1. Abhandlung S. 206.

daher zunächst rein willkürlich die Dielektrizitätskonstante bei HCl-Lösungen für jede Leitfähigkeit in dem genannten Bereich gleich der des Wassers, so wird man voraussichtlich[1]), wenn einmal die Absolutwerte für diese bekannt sein werden, aus den gegen HCl gemessenen Differenzen mit Hilfe additiver Glieder ohne erheblichen Fehler die Dielektrizitätskonstanten anderer Elektrolytlösungen ermitteln können.

Es liegen zwei Möglichkeiten vor, aus solchen Kurvenpaaren die Unterschiede der Dielektrizitätskonstante zu berechnen. Entweder man bestimmt aus dem Ausschlagsverhältnis für zwei genau gleichleitende Lösungen mit den gefundenen $\varkappa$ das Verhältnis der η-Werte. Man muß dann nach Gl. (5), S. 199 mit der angenommenen Dielektrizitätskonstante des Wassers für die betreffende HCl-Lösung η_2^2 berechnen, mit diesem η_1 für die untersuchte Lösung und hieraus auf dem umgekehrten Wege die Dielektrizitätskonstante für diese. Das Verfahren ist, wenn man viele Werte zu berechnen hat, sehr mühsam und zeitraubend. Wesentlich bequemer ist es, aus den Kurven gleiche Ordinaten, d. h. zwei Lösungen mit gleichem Ausschlag zu kombinieren und die zugehörigen Leitfähigkeiten σ_1 und σ_2 bzw. γ_1 und γ_2 aus dem Kurvenblatt zu entnehmen. Man benützt dann die ebenfalls aus Gl. (5) sich ergebende Beziehung

$$(9) \qquad \varepsilon_1^2 = \varepsilon_2^2 \gamma_1/\gamma_2 - \lambda^2(\gamma_2 - \gamma_1)(1/\alpha^2 - \gamma_1\gamma_2)/\gamma_2$$

wobei sich der Index 1 auf die Lösung des zu untersuchenden Elektrolyten, 2 auf HCl als Vergleichssubstanz bezieht. Natürlich dürfen bei diesem Verfahren nicht etwa gleiche, weit auseinander liegende Ordinaten links und rechts des Minimums kombiniert werden, da sonst die Voraussetzung der Konstanz von $\varkappa$ wieder gefährdet ist.

Messungen

Über die Vornahme der Messungen ist zu dem schon Gesagten wenig hinzuzufügen. Die Lösungen wurden zur Vermeidung von Temperaturschwankungen immer in größeren Mengen vorrätig gehalten; die Temperatur und meistens auch das Leitvermögen wurden unmittelbar vor dem Einfüllen in den Kondensator bestimmt. Begonnen wurde stets mit der

1) Falls nicht die Änderungen der Dielektrizitätskonstante schon bei den HCl-Lösungen beträchtlich sind.

Untersuchung der verdünntesten Lösungen, vor jeder Messung wurde der Kondensator mehrfach mit einem Teil der Lösung vorgespült.

Lampen- und Bolometerstrom wurden in der Regel 2 Stdn. vor Beginn der eigentlichen Messungen eingeschaltet. Die Intensität der Schwingungen war gewöhnlich sehr konstant; in vielen Fällen hätte man auf die Verwendung des Normalkondensators verzichten können. Meistens allerdings trat im Laufe der Zeit ein langsames Wandern des Galvanometernullpunktes ein, das auf eine Beeinflussung des Bolometerwiderstandes durch allmähliche Änderung der Zimmertemperatur zurückzuführen war. Auch kontinuierlich verlaufende Abnahme der Ausschlagsgröße kam vor, bedingt durch allmähliche Intensitätsabnahme der Schwingungen. Beiden Umständen wurde in bekannter Weise durch ungeradzahlig alternierende Beobachtungen Rechnung getragen.

Um ein Bild von der erzielten Meßgenauigkeit zu geben, werde eine Versuchsreihe mitgeteilt, bei welcher drei Gruppen von Lösungen unter ständiger Zwischenschaltung eines Normalkondensators verglichen wurden und welche etwa zwei Stunden in Anspruch nahm. Benutzt wurde der Kondensator II zum Vergleich von NaCl- und LiCl- gegen HCl-Lösungen in der Umgebung rechts der Minimumleitfähigkeit. Mittlere Temperatur der Lösungen 15,1°, Wellenlänge $\lambda = 106{,}8$ cm; Dämpfungsfaktor $\varkappa = 0{,}987$. Mit Φ ist in Tab. 4 der mit dem Elektrolyt-, mit Φ' der mit dem Normalkondensator erhaltene Ausschlag bezeichnet.

Tabelle 4

Substanz	γ	Φ	Φ'	Substanz	γ	Φ	Φ'
NaCl	1,090	146,0	115,5	HCl	1,622	177,3	116,0
	1,230	152,5	115,1		1,982	203,3	116,1
	1,420	160,3	115,5	LiCl	1,003	140,4	115,8
	1,786	189,1	115,8		1,300	153,0	115,4
	2,063	207,9	115,7		1,622	174,0	115,4
HCl	0,921	141,0	115,5		1,768	186,0	115,6
	1,140	143,0	115,6		1,828	191,1	115,5
	1,397	162,1	115,9				

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Versuchsreihe, was die Konstanz der Schwingungsintensität betrifft, für welche Φ' ein Maß ist, zwar als eine gute, doch nicht als eine besonders günstige zu bezeichnen ist.

Um zu prüfen, in welchem Maße unser Verfahren Änderungen der Dielektrizitätskonstante nicht nur erkennen, sondern auch quantitativ bestimmen läßt, haben wir die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels durch Acetonzusatz erniedrigt und dieses Gemisch durch Auflösen von Elektrolyten leitend gemacht. Man kann zwar nicht allgemein, aber doch wohl für verdünnte Lösungen mit großer Wahrscheinlichkeit erwarten, daß die durch den Acetonzusatz bewirkte Erniedrigung bestehen bleibt. Über Versuche dieser Art haben wir schon früher[1]) einmal berichtet. Fig. 6 veranschaulicht nun eine über einen

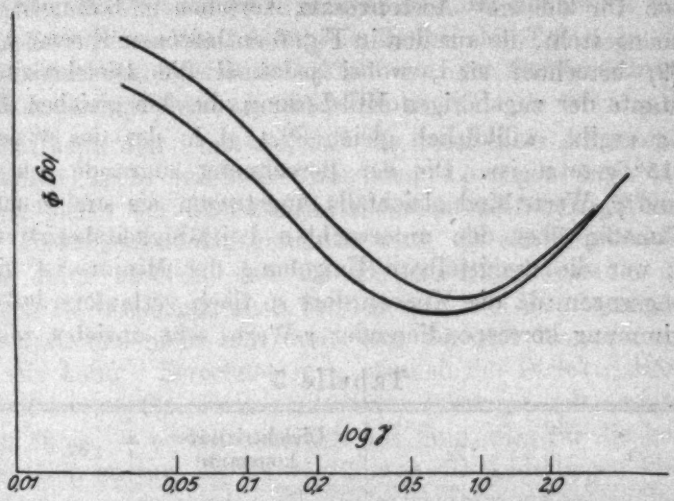


Fig. 6

größeren Konzentrationsbereich ausgedehnte Versuchsreihe, in welcher wäßrige HCl-Lösungen mit solchen mit Acetonzusatz verglichen wurden. Von einer Wasser-Acetonmischung — Acetongehalt 23,89 Proz., Dielektrizitätskonstante 68,4 bei 15° — war ein Teil durch Hindurchleiten von Chlorwasserstoff leitend gemacht und aus diesem und der Ausgangsmischung eine Reihe von 8 Lösungen hergestellt, deren Leitfähigkeiten über einen Bezirk von $\sigma = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $\sigma = 6{,}84 \cdot 10^{-2}$ verteilt waren, zum Vergleich ferner eine Reihe von ebenfalls acht rein wäßrigen HCl-Lösungen.

Als Abszissen sind die Werte von $\log \gamma$ aufgetragen, also die mit der Zusatzleitfähigkeit σ_0 korrigierten Werte be-

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Physik. Zeitschr. 26. S. 682. 1925.

nutzt. Als Ordinaten, gleichfalls logarithmisch, die auf einen Normalkondensator bezogenen Galvanometerausschläge. Der beträchtliche Unterschied in den Ordinatenwerten zusammengehöriger Leitfähigkeiten besonders links des Minimums tritt gut in Erscheinung; auch erkennt man deutlich, daß das letztere bei den Lösungen mit Acetonzusatz nach der Seite der kleineren Leitfähigkeiten hin verschoben ist; die genaue Festlegung der Minimumlagen war bei diesen Versuchen nicht beabsichtigt gewesen.

In Tab. 5 ist eine Anzahl von Dielektrizitätskonstantenwerten für die mit Acetonzusatz versehenen Lösungen zusammengestellt, die aus den in Fig. 6 enthaltenen Kurven nach Gl. (9) berechnet sind, wobei jedesmal die Dielektrizitätskonstante der zugehörigen HCl-Lösung, die den gleichen Ausschlag ergibt, willkürlich gleich 82,4, d. h. der des Wassers bei 15° gesetzt ist. Die der Berechnung zugrunde gelegten γ_1- und γ_2-Werte sind gleichfalls eingetragen, sie sind ziemlich gleichmäßig über den untersuchten Leitfähigkeitsbezirk verteilt; nur die unmittelbare Umgebung der Minima ist nicht herangezogen, da die Kurven dort so flach verlaufen, daß die Bestimmung korrespondierender γ-Werte sehr unsicher wird.

Tabelle 5

γ_1	γ_2	Dielektrizitätskonstante	$82{,}4 - \varepsilon_1$
0,0469	0,0687	67,8	14,6
0,0581	0,0881	66,8	15,6
0,0667	0,0992	67,4	15,0
0,0826	0,1183	68,8	13,6
0,1044	0,1480	69,3	13,1
0,1250	0,1800	68,9	13,5
0,195	0,276	70,2	12,2
0,276	0,424	69,5	12,9
0,324	0,538	69,5	12,9
1,435	1,255	69,8	12,6
1,847	1,725	68,2	14,2

Der Mittelwert 68,7 stimmt auffallend gut mit dem Dielektrizitätskonstantenwert 68,4 der Ausgangsmischung überein. Eine Mittelbildung ist hier ja wohl kaum erlaubt, denn es werden z. B. rechts des Minimums Lösungen miteinander verglichen, die sich in ihrem Leitvermögen und wohl auch in ihrer HCl-Konzentration viel weniger voneinander unterscheiden

als die korrespondierenden Lösungen links des Minimums. Auf der linken Seite ist von jedem Paar die wäßrige, auf der rechten die mit Acetonzusatz die besser leitende und wohl auch die konzentriertere. Wenn man nun annimmt, daß auch bei HCl-Lösungen die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Konzentration sich ändert, z. B. abnimmt, so müßte immer auf der linken Seite die wäßrige von beiden Lösungen prozentual eine etwas stärkere Abnahme erfahren haben, auf der rechten die acetonhaltige. Man muß in diesem Falle erwarten, daß die Differenzen $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, d. h. 82,4 — den Dielektrizitätskonstantenwerten der Tabelle von links nach rechts erst abnehmen und dann wieder anwachsen, wofür die Zahlen der Tab. 5 in der Tat sprechen, wenngleich der Effekt von der Größenordnung der Beobachtungsfehler zu sein scheint.

Man kann den Umstand, daß die vorstehend gefundenen Differenzen auch bei konzentrierteren Lösungen noch annähernd gleich der Dielektrizitätskonstantendifferenz Wasser gegen Ausgangsmischung gefunden wird, als einen indirekten Beweis dafür ansehen, daß die Dielektrizitätskonstante der wäßrigen HCl-Lösungen auch bei den stärksten hier benutzten Konzentrationen nicht sehr weit von der des Wassers entfernt sein kann. Berechnet man nämlich die Dielektrizitätskonstantenwerte für die acetonhaltigen Lösungen mit anderen Werten für ε_2 — es hat natürlich nur Sinn, dies für die konzentrierteren zu tun, da bei verdünnten die Änderungen klein sein werden —, so werden die Dielektrizitätskonstantenunterschiede nicht erheblich gegen die in Tab. 5 geändert, solange man mit ε_2 nicht unter 70 heruntergeht. Bei $\varepsilon_2 = 60$ sind die Differenzen schon etwa doppelt so groß und mit $\varepsilon_2 = 50$ erhält man im Gebiete der konzentriertesten unserer Lösungen teilweise imaginäre Werte für ε_1.

Im übrigen möchten wir in Anbetracht der undurchsichtigen Verhältnisse bei solchen Lösungen mit hohem Acetonzusatz auf diese Resultate keinen besonderen Wert legen und haben sie daher auch nicht weiter verfolgt. In erster Linie sollten uns Versuche mit geringem Acetonzusatz dazu dienen, die Empfindlichkeit unseres Verfahrens gegen geringe Dielektrizitätskonstantenänderungen zu prüfen und haben uns in der Tat gezeigt, daß auch bei der Untersuchung von besserleitenden Lösungen ($\sigma \sim 2 \cdot 10^2$) Änderungen von $^1/_2$ Proz.

noch sicher erkennbar waren. Die Empfindlichkeitstabelle bei verschiedenen Leitfähigkeiten, die wir auf S. 206 unserer ersten Abhandlung mitgeteilt haben, kann in der Tat zur Abschätzung der Meßgenauigkeit zugrunde gelegt werden.

Im folgenden möge durch eine Reihe von Kurvenbildern das Verhalten einiger typischer Lösungen gezeigt werden, wobei wir stets das der zugehörigen HCl- als Bezugslösung mit darstellen. Fast alle der hier gegebenen Kurvengruppen sind aus zeitlich zusammengehörigen Beobachtungen gewonnen. Als Abszissen sind die γ-Werte als Ordinaten die auf einen Normalkondensator bezogenen Galvanometerausschläge aufgetragen.

Verhältnisse in der Umgebung des Minimums

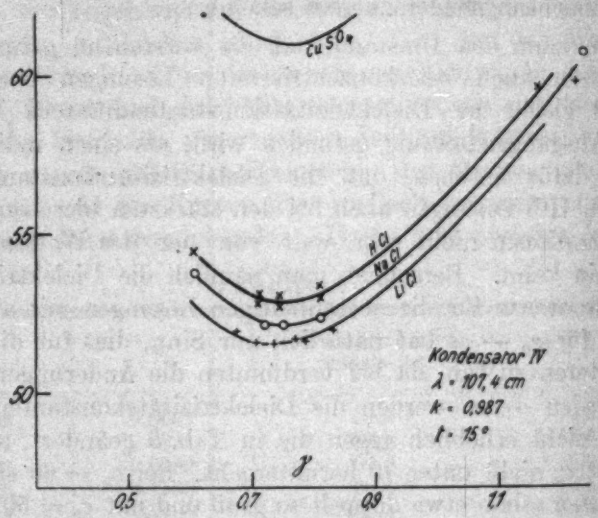


Fig. 7

Fig. 7 zeigt das Verhalten von NaCl- und LiCl-Lösungen; die sehr kleinen, aber sicher vorhandenen Unterschiede sind durch Wahl eines großen Ordinatenmaßstabes deutlich gemacht. Diese Lösungen haben demnach eine etwas geringere Dielektrizitätskonstante als gleichleitende HCl-Lösungen. In die Figur ist auch der aus einer anderen Versuchsreihe gewonnene und auf den gleichen Normalkondensator bezogene Minimumausschlag für $CuSO_4$ eingetragen, dessen zugehörige Dielektrizitätskonstante daher die der anderen Elektrolyte in diesem Bezirk erheblich übertrifft.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir ausführlich die Möglichkeit diskutiert, für die Minimumlösung selbst aus ihrer Lage die Dielektrizitätskonstante zu ermitteln. Für diese ergab sich unter der Voraussetzung, daß sie sich in ihrer Umgebung mit der Leitfähigkeit nicht merklich ändert, die einfache Beziehung

$$\varepsilon' = \lambda \sqrt{\gamma_{\min}^2 - 1/\alpha^2} \,. \tag{7}$$

Aus der Kurve für die HCl-Lösungen entnehmen wir $\gamma_{\min} = 0{,}74$. α ist für den verwendeten Kondensator IV gleich $42{,}0_6$, $1/\alpha^2$ somit zu vernachlässigen. Dies liefert

$$\varepsilon' = 79{,}5 \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon = \varepsilon' - \mathfrak{C}_0/\mathfrak{C} = 79 \,.$$

Da die Messungen bei 15° gemacht waren, ist die Dielektrizitätskonstante des Wassers = 82,4 zu setzen, die Erniedrigung somit $\Delta\,\varepsilon = 3{,}4$.

Wir haben früher gezeigt, daß man infolge der sich auch rechnerisch ergebenden Flachheit des Minimums den Absolutwert der Dielektrizitätskonstante auf diese Weise mit einer Genauigkeit von $\mp$ 5 Proz. bestimmen kann[1]); es ist also das Verfahren, ε aus der Minimumlage zu bestimmen, vorläufig noch wesentlich genauer als die Vergleichsdrahtmethode. Immerhin dürfen wir der obigen Zahl keinen allzu hohen Wert beimessen. Trotzdem glauben wir bei Berücksichtigung unserer sämtlichen derartigen Messungen aussagen zu können, daß in diesem Konzentrationsbezirk um $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter die Dielektrizitätskonstante einer HCl-Lösung zwar kleiner als die des Wassers ist, daß der Unterschied aber nur klein sein kann und wahrscheinlich weniger als 5 Einheiten beträgt. Um eine Bezugsgröße zu haben, gegen welche wir die Dielektrizitätskonstante anderer Elektrolytlösungen angeben können, setzen wir für das Folgende die Dielektrizitätskonstante einer HCl-Lösung von $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, der angenäherten Konzentration unserer Minimumlösung bei 15° willkürlich auf 80 fest.

Die für die Gültigkeit der Gl. (7) erforderliche Bedingung[2]), daß die Dielektrizitätskonstante sich in der Nähe des Minimums nicht mit der Leitfähigkeit, also auch nicht mit der Konzen-

1) Wir möchten jetzt nach Vornahme zahlreicher Messungen die mit dieser Methode erreichbare Genauigkeit höher einschätzen. Wenn wir zunächst noch die früher errechnete beibehalten, so wollen wir doch hervorheben, daß wir sie als eine vorsichtig bewertete ansehen.

2) a. a. O., S. 201.

tration ändert, trifft bei HCl-Lösungen, wie wir durch Ausschlagsvergleichungen für benachbarte Leitfähigkeiten feststellten, jedenfalls sehr nahe zu. Wenn diese Voraussetzung nicht zuträfe und daher in Gl. (7) statt γ einzusetzen wäre $\gamma\left(\gamma + \frac{1}{\lambda^2}\frac{d\varepsilon^2}{d\gamma}\right)$, so würde dies eine Verschiebung des Minimums nach rechts bedingen, wenn ε mit γ abnähme, nach links bei einem Anwachsen. Ein gutes Beispiel für ein der-

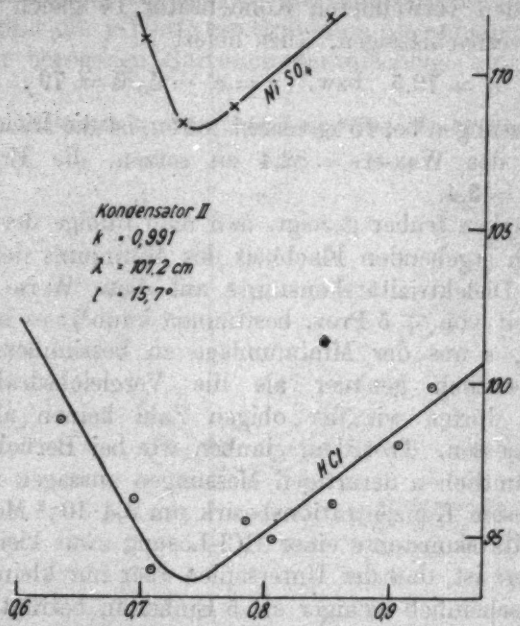


Fig. 8

artiges Verhalten zeigen $CuSO_4$-Lösungen. Mit $\varepsilon = 80$ für die HCl-Minimumlösung berechnet sich aus dem Ausschlagsverhältnis für $CuSO_4$-Minimumlösung $\varepsilon = 88$. Hiermit berechnet sich bei Benützung der einfachen Gl. (7) die Minimumleitfähigkeit für $CuSO_4$ zu 0,82, während Fig. 9 deutlich die Verschiebung nach links auf $\gamma_{min} = 0{,}75$ erkennen läßt. Daß die Dielektrizitätskonstante bei Kupfersulfatlösungen dieses Konzentrationsbezirks anwächst und zwar stark anwächst, haben wir mit großer Sicherheit feststellen können.

Für die NaCl-Lösung berechnet man aus dem Ausschlagsverhältnis gegen HCl die Dielektrizitätskonstante zu 79,4, für

LiCl zu 78,8, wenn sie für HCl gleich 80 gesetzt wird. Die zugehörigen Äquivalentkonzentrationen sind $1{,}50 \cdot 10^{-1}$ bzw. $1{,}71 \cdot 10^{-1}$, während sie für die $CuSO_4$-Minimumlösung $4{,}1 \cdot 10^{-1}$ ist.

Eine mit dem Kondensator II im Minimumgebiet aufgenommene Vergleichung — $NiSO_4$ gegen HCl — zeigt Fig. 8. Auch hier spricht die Minimumslage bei HCl für $\varepsilon \sim 80$, während $NiSO_4$ hinsichtlich der Größe der Dielektrizitätskonstante — $\varepsilon = 87$ — und der Verschiebung der Minimumslage nach links genau das gleiche Verhalten wie $CuSO_4$ aufweist.

Von der Wiedergabe weiterer Kurven im Minimum soll Abstand genommen werden, da dieselben nichts prinzipiell Neues dazu bringen würden. Erwähnt werde noch, daß, immer auf die Minimumleitfähigkeit bezogen, außer den Chloriden der Alkalimetalle K, Na, Li auch die Jodide[1]) angenähert die gleiche schwache Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante liefern, ferner NaBr, $NaNO_3$ und NaOH; die Unterschiede sind aber teilweise an der Grenze des sicher Nachweisbaren. Die Sulfate von K und Na hingegen liefern eine, wenn auch kleine, so doch sicher nachweisbare Erhöhung ($\varepsilon - \varepsilon_{HCl} \sim 1$). Starke Erhöhungen der nahe gleichen Größe wie bei $CuSO_4$ und $NiSO_4$ wurden beobachtet bei $CdSO_4$ und $FeSO_4$, etwas geringere bei $Cu(NH_3)_2SO_4$. Die bisher untersuchten Sulfate zeigen daher in diesem Gebiet eine auffallende Erhöhung.

Messungen bei verdünnten Lösungen

Wir begnügen uns auch hier mit der Wiedergabe zweier typischer Kurvenbilder. Fig. 9 zeigt den Verlauf bei NaCl- und $CuSO_4$-Lösungen, wobei NaCl in diesem Gebiet sich wie HCl verhält; Lösungen gleicher Leitfähigkeit lassen keinen sicher meßbaren Unterschied der Dielektrizitätskonstante erkennen. Hingegen sieht man aus Fig. 9, daß jetzt die $CuSO_4$-Lösungen bei gleichem Leitvermögen die niedrigere Dielektrizitätskonstante besitzen. Die Überschneidung beider Kurven findet, wie dies Fig. 10 zeigt, bei $\gamma = 0{,}26$ statt, oberhalb dessen $CuSO_4$ das größere ε liefert. Dieses Verhalten und die Lage der Überschneidung ist durch zwei weitere Meßreihen bestätigt; die zugehörigen Äquivalentkonzentrationen sind etwa $1 \cdot 10^{-2}$ bei HCl, 3—$4 \cdot 10^{-2}$ bei NaCl und 8—$9 \cdot 10^{-2}$ bei $^1/_2CuSO_4$. In Fig. 10 ist ferner aus einer anderen Versuchsreihe stammend

1) LiJ ist bisher nicht untersucht.

noch eingetragen ein Kurvenstück, das an Natriumoleatlösungen erhalten ist. Man sieht, daß hier möglicherweise eine sehr starke Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante stattfindet, wenn nicht diese sehr starke Dämpfung durch anomale Absorption bewirkt wird. Eine Entscheidung hierüber ließe sich nur durch

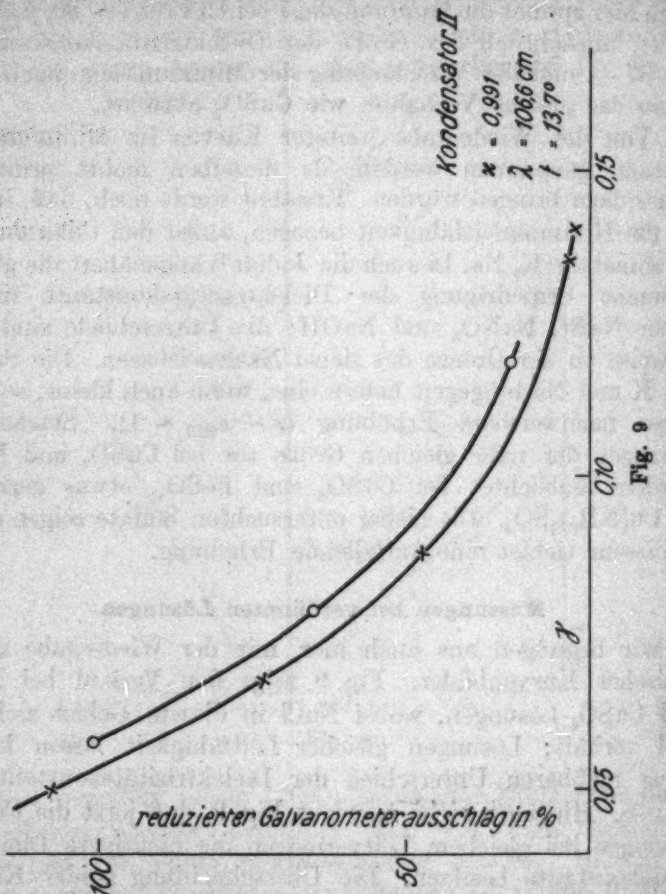


Fig. 9

Ausschlagsvergleichungen in den Minimumlagen gewinnen, die, wie wir im ersten Teil ausgeführt haben, durch anomale Absorption nicht beeinflußt werden. Indessen war die Leitfähigkeit auch der konzentrierten Lösungen zu gering, als daß man bei der von uns verwendeten Wellenlänge in das Minimumgebiet hätte kommen können; wir müssen uns daher vorläufig mit diesem Hinweis begnügen.

Messungen mit noch geringeren Leitfähigkeiten als den vorstehenden sind zwar gelegentlich von uns ausgeführt worden, doch war deren Genauigkeit infolge der sich hier stark geltend machenden dielektrischen Verluste gering. Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Gebiet jedoch auch für die Dekrements-

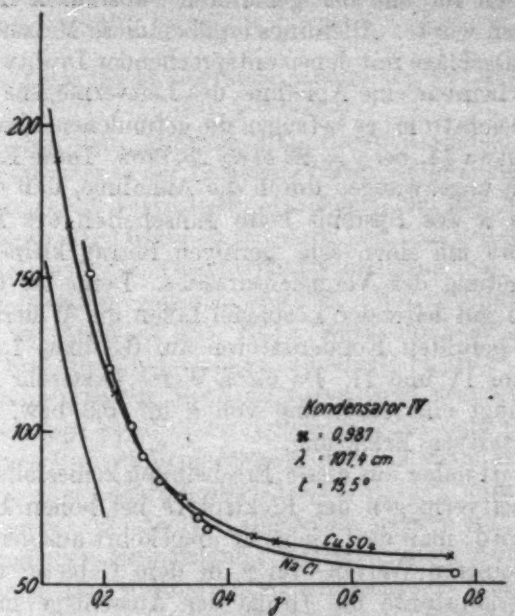


Fig. 10

methode bei Anwendung längerer Wellen gut zugänglich sein dürfte. Der störende Einfluß dieser Verluste wird dabei voraussichtlich viel geringer sein, da sie bekanntlich proportional dem Quadrat der Wellenlänge abnehmen.

Messungen rechts des Minimums

Wie wir im ersten Teil ausgeführt haben, werden bei der verwendeten Wellenlänge von etwa 1 m die Verhältnisse für Messungen an Lösungen, deren Leitvermögen über $3 \cdot 10^{-2}$, $\gamma > 1{,}8$ liegt, sehr ungünstig, indem selbst bei großen Unterschieden in der Dielektrizitätskonstante die Kurven für gleichleitende Flüssigkeiten mit wachsendem γ immer mehr zusammenfallen. In der Tat konnten im Gebiet zwischen $\gamma = 10$ und $\gamma = 20$ überhaupt keine Unterschiede im Verhalten ver-

schiedener Elektrolyte mehr gefunden werden. Bei diesen Versuchen waren HCl-, H_2SO_4-, NaCl- und KJ-Lösungen verwendet worden. Dies hat immerhin insofern ein gewisses Interesse, als daraus folgt, daß das Leitvermögen, falls es bei diesen hohen Frequenzen ein anderes als für Gleichstrom sein sollte, es sich für alle der genannten Substanzen in gleichem Maße ändern würde. Allerdings ergaben diese Messungen, wenn man die Ausschläge mit denen entsprechender Drahtwiderstände verglich, scheinbar eine Abnahme des Leitvermögens gegenüber dem für Gleichstrom; es betrugen die gefundenen Abweichungen bei $\gamma = 6$ etwa 11, bei $\gamma = 23$ etwa 28 Proz. Diese Erscheinung erklärt sich ungezwungen durch die Annahme, daß der Dämpfungsfaktor $\varkappa$ des Systems beim Einschalten des Elektrolytkondensators um einen sehr geringen Betrag kleiner[1]) ist als bei Verwendung des Vergleichsdrahtes. Denn bei der Untersuchung so gut leitender Lösungen fallen die Widerstände der mit ihnen gefüllten Kondensatoren auf 0,8 bzw. 1,5 Ohm für Kondensator IV und II. Da die η-Werte jetzt sehr nahe bei 1 liegen, genügt eine Änderung von $\varkappa$ um 0,8 bzw. 2 Promille zur quantitativen Erklärung.

Man darf daher aus dieser Erscheinung keinesfalls schließen, daß das Leitvermögen der Elektrolyte bei hohen Frequenzen geändert wird; man darf vielmehr umgekehrt aus der Tatsache, daß bei kleineren Werten von γ, in dem Gebiete, wo die Dielektrizitätskonstante die Größe der Ausschläge nicht mehr, kleine Änderungen von $\varkappa$ sie noch nicht wesentlich beeinflussen, das Leitvermögen $= \sigma$ gefunden wird, den Schluß ziehen, daß anomale Absorption des Wassers bei dieser Frequenz noch nicht merklich in Betracht zu ziehen ist.

Abgesehen von dieser, übrigens nur nebenbei untersuchten Frage richtete sich unser Interesse bei der Untersuchung besser leitender Lösungen auf einen anderen Punkt. Unsere Messungen an verdünnten Lösungen hatten die Möglichkeit erkennen lassen, daß das bei $CuSO_4$ so deutlich in Erscheinung tretende Wiederanwachsen der Dielektrizitätskonstante sich auch bei Elektrolyten wie NaCl und anderen, wenn auch in viel schwächerem Maße, wiederfindet. Wir untersuchten daher, besonders ausführlich bei NaCl-Lösungen, ob sich in der Nachbarschaft rechts des Minimums ein Überschneiden der HCl- durch die NaCl-

1) Kleineres $\varkappa$ bedeutet größere Dämpfung.

Kurve zeigen würde. Mit Sicherheit konnten wir ein solches nicht nachweisen. Es wäre natürlich auch denkbar, daß auch HCl ein solches Wiederansteigen zeigt; eine genauere Untersuchung in diesem Gebiete ist jedoch nur bei Anwendung noch kürzerer Wellen möglich. Wir konnten in diesem Gebiete nur feststellen, daß die LiCl-Kurve[1]) noch deutlich unterhalb der NaCl-Kurve verläuft, jedenfalls bis zu $\gamma = 1{,}5$.

Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Konzentration der Lösungen

Wir haben von unserem Meßprinzip ausgehend, die Dielektrizitätskonstante der Lösungen bisher lediglich als Funktion des Leitvermögens dargestellt. Im folgenden soll nun, indem wir den Gehalt der Lösungen aus ihrer Leitfähigkeit[2]) ermitteln, die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Äquivalentkonzentration gegeben werden. Wir beschränken uns dabei im wesentlichen auf HCl-, NaCl- und LiCl-Lösungen einerseits und $CuSO_4$-Lösungen andererseits, mit denen wir zur Erprobung unserer Methode vorwiegend gearbeitet haben. Die erste Gruppe stellt einen Typus dar, bei dem mit Sicherheit nur eine schwache Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante gegenüber der des Lösungsmittels beobachtet ist, während $CuSO_4$ als Vertreter der Elektrolyte angesehen werden soll, bei denen nach anfänglicher Erniedrigung mit steigender Konzentration ein verhältnismäßig starkes Anwachsen über den Dielektrizitätskonstantenwert des reinen Lösungsmittels hinaus stattfindet.

Elektrolyte mit schwacher Erniedrigung

Wir sehen bei diesen zunächst von der Möglichkeit ab, daß ein Minimum der Dielektrizitätskonstante vorhanden sein kann und nehmen einen linearen Abfall von der Konzentration 0 bis zu derjenigen eines Elektrolyten an, bei welcher für die von uns benutzte Wellenlänge das Ausschlagsminimum beobachtet ist. Indem wir nun für HCl an dieser Stelle eine Erniedrigung gefunden haben, die zwischen 2 und 3 liegen dürfte, so erhalten wir bei Benützung des Hückelschen Ansatzes $\Delta\varepsilon = 2\delta$. Äquivalentkonzentration für den Proportionalitätsfaktor

$$\delta = {}^1/_2\, 2{,}4 \cdot 10^2/3{,}4 = 35$$

1) Dies zeigen u. a. bei graphischer Auftragung die in Tab. 4 mitgeteilten Resultate.

2) Mit Hilfe der Landolt-Börnsteinschen Tabellen.

In entsprechender Weise ergibt sich

$$\text{für NaCl } \delta = {}^1/_2 \quad 3/0{,}15 = 10$$
$$\text{für LiCl } \delta = {}^1/_1 \; 3{,}6/0{,}17 = 10{,}5$$

KCl, das wir nur in orientierender Weise untersucht haben, dürfte etwa denselben Wert wie NaCl bzw. LiCl ergeben.

Diese Ergebnisse stehen in starkem Widerspruch zu den Resultaten, welche andere Forscher in neuerer Zeit gefunden haben. Wir nehmen hier nur Bezug auf die Messungen von Walden, Ulich und Werner, welche Autoren für KCl, allerdings nur bis zu Konzentrationen von maximal $1{,}48 \cdot 10^{-3}$, den Proportionalitätsfaktor $\delta = 810$ angeben. Sie haben bekanntlich mit einer Resonanzmethode gemessen; ihre Dielektrizitätskonstantenwerte sollen auf weniger als 1 Promille genau sein, so daß die Erniedrigung, die bei einer Konzentration von $1{,}48 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter 2,4 betragen soll, auf etwa 3 Proz. richtig bestimmt wäre. Nun können wir in Anbetracht der großen Schwierigkeiten, welche die Messung des Absolutwertes von ε nach unserer Methode vorläufig noch macht, nicht entfernt eine ähnliche Genauigkeit beanspruchen, aber selbst wenn wir einige Hundert Prozent Fehler für die Erniedrigung $\Delta\varepsilon$ zulassen, was wir für sehr unwahrscheinlich halten, so lassen sich ihre und unsere Ergebnisse bei Annahme eines linearen Abfalls nicht miteinander vereinigen. Nun liegt es natürlich nahe anzunehmen, daß der lineare Abfall der Dielektrizitätskonstante sehr bald nach den höchsten von Walden, Ulich und Werner untersuchten Konzentrationen aufhört und daß bald darauf ein langsames Wiederansteigen der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Konzentration einsetzt. Wir glauben indessen aus der Auswertung unserer Kurven schließen zu müssen, daß ein Abfall der Dielektrizitätskonstanten bis zu Konzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{-2}$ stattfindet und daß erst dann ein Umbiegen[1]) beginnt (vgl. Fig. 11). Wenn diese Berechnungen, deren Sicherheit wir allerdings nicht sehr hoch bewerten, einigermaßen zutreffen, so erhält man für das linear verlaufende Kurvenstück einen Proportionalitätsfaktor $\delta \sim 20$, also einen Wert, der immer noch sehr weit von 810 entfernt ist. Da wir diese Frage

1) Es ist allerdings möglich, daß bei NaCl usw. das Umbiegen nicht reell, sondern durch Störungen vorgetäuscht ist. Vgl. hierzu S. 750 dieser Abhandlung.

mit der hier beschriebenen Versuchsanordnung nicht entscheiden konnten, haben wir im Gebiet sehr verdünnter Lösungen Messungen nach der Resonanzmethode angestellt, und zwar einmal nach der zweiten Drudeschen Methode unter Anwendung ungedämpfter Schwingungen mit unserem Bolometer als Indikator, und dann direkt nach dem von Walden, Ulich und Werner angegebenen Verfahren. Wir berichten über diese Versuche ausführlich an anderer Stelle[1]) und führen hier nur als Ergebnis derselben an, daß wir die Resultate von Walden,

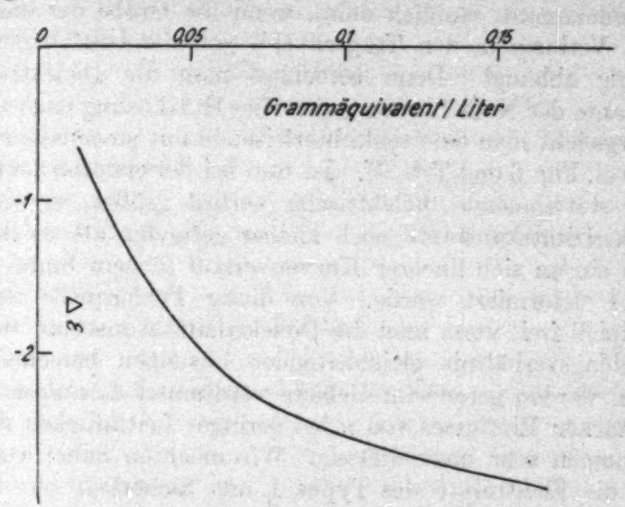


Fig. 11

Ulich und Werner nicht bestätigen konnten, daß vielmehr die Erniedrigungen sehr viel kleiner gefunden wurden, so daß sich dabei kein Widerspruch zu der vorstehend mitgeteilten Größenordnung ergibt.

Wir geben in Fig. 11 noch eine Kurve für NaCl, in welcher wir die Ergebnisse der Messungen in verschiedenen Leitfähigkeitsbezirken vereinigt haben; sie soll den Verlauf der Dielektrizitätskonstanten-Änderungen in dem Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ bis etwa $2 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter darstellen. Die zugrunde gelegten Werte sind berechnet wieder unter der Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante der jeweils gleich-

1) In einer demnächst in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Mitteilung.

leitenden HCl-Lösung gleich der des Wassers sei. Was die Zuverlässigkeit des Kurvenverlaufs betrifft, so bemerken wir, daß zwar im Gebiete der verdünnten Lösungen die aus verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Einzelwerte stark streuen, daß wir aber doch die Krümmungstendenz der Kurve für reell halten. Es erscheint aber fraglich, ob man aus diesem Verlauf nun schließen darf, daß die Abnahme der Dielektrizitätskonstante nicht linear mit der Konzentration verlaufe. Man kann erwarten, daß diese Krümmung durch die Apparatur zustandekommt, nämlich dann, wenn die Größe der dielektrischen Verluste in den Trägern H[1]) von der Leitfähigkeit der Füllung abhängt. Denn berechnet man die Dielektrizitätskonstante der NaCl-Lösung gegen eine HCl-Lösung nach Gl. (9), so vergleicht man eine schlechterleitende mit einer besserleitenden (vgl. Fig. 6 und Tab. 5). Ist nun bei der ersteren der gleichzeitig stattfindende dielektrische Verlust größer, so wird die Dielektrizitätskonstante noch kleiner gefunden als sie ist, wodurch ein an sich linearer Kurvenverlauf in dem Sinne wie in Fig. 11 deformiert würde. Von dieser Fehlerquelle ist man prinzipiell frei, wenn man die Dielektrizitätskonstante aus dem Ausschlagsverhältnis gleichleitender Lösungen berechnet; indessen werden gerade im Gebiete verdünnter Lösungen wegen des starken Einflusses von $\varkappa$ bei geringer Leitfähigkeit die Berechnungen sehr unzuverlässig. Wir möchten daher vorläufig über die Elektrolyte des Typus I mit Sicherheit nur so viel aussagen, daß die Dielektrizitätskonstante auch bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen nur wenig von der des Wassers abweicht. Insofern können unsere Ergebnisse als eine Bestätigung der Hückelschen Rechnungen aufgefaßt werden, welche für HCl, KCl, NaCl und LiCl ebenfalls auf sehr kleine Werte für den Proportionalitätsfaktor δ führen.

Elektrolyte mit starken Änderungen

Für $CuSO_4$ als Vertreter dieser Gruppe zeigt Fig. 12 den Verlauf der Dielektrizitätskonstantenänderung mit der Konzentration. Die Kurve ist, wie die vorstehende, aus den Ergebnissen mehrerer Einzelkurven erhalten. Man sieht deutlich, daß wir uns schon bei den schwächsten der untersuchten Konzentrationen im Gebiete eines sehr flach verlaufenden

1) Vgl. S. 732.

Minimums befinden, worauf dann bald ein starkes Anwachsen stattfindet, das, wenn auch mit abnehmender Stärke bis zu den höchsten Konzentrationen, hier bis zur Löslichkeitsgrenze andauert. Was die Sicherheit betrifft, die wir dem dargestellten

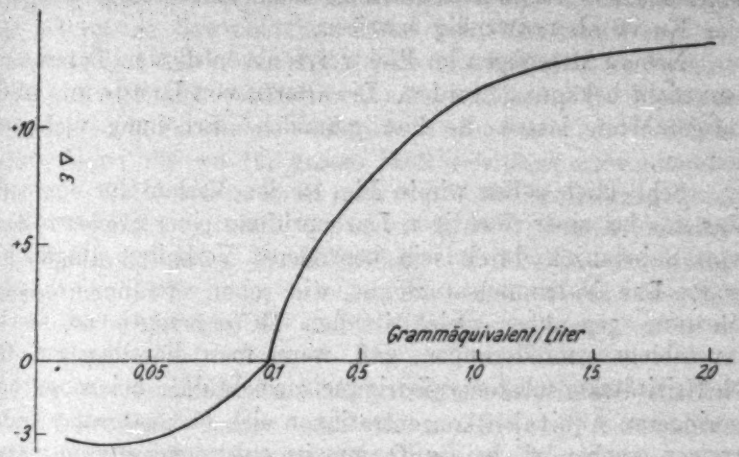


Fig. 12

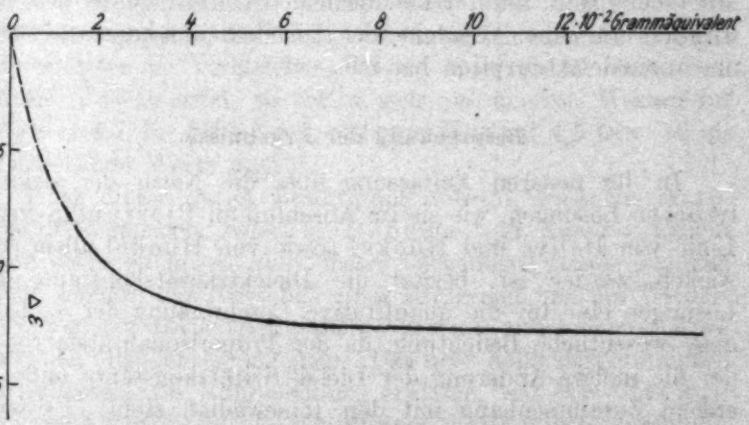


Fig. 13

Verlauf beimessen, so halten wir dieselbe, zumal in dem Konzentrationsbereich zwischen 0,08 und 0,5, für gut. Links von diesem Gebiet möchten wir ihn wegen des Einflusses der dielektrischen Verluste, rechts davon wegen der abnehmenden Empfindlichkeit der Methode vorsichtiger bewerten. Was die

Zahlenwerte anbetrifft, so ist zu berücksichtigen, daß sie unter der willkürlichen Voraussetzung über die Dielektrizitätskonstante der Vergleichs-HCl-Lösungen berechnet sind; hierdurch könnte sich später zur eventuellen Richtigstellung neben einer kleinen Vertikalverschiebung auch eine geringe Drehung der Kurve als notwendig erweisen.

Neuere Messungen an Elektrolyten von diesem Typus sind uns nicht bekannt geworden. Die älteren von Drude an $CuSO_4$ ausgeführten lassen die hier gefundene Erhöhung nicht erkennen.

Schließlich geben wir in Fig. 13 den Verlauf für ein Salz, das uns bei einer flüchtigen Durchprüfung einer größeren Zahl von Substanzen durch sein besonderes Verhalten aufgefallen war. Das Natriumoleat zeigte, wie schon erwähnt, bei der Messung gegenüber gleichleitenden HCl-Lösungen so starke Ausschlagsverminderungen, daß, wenn man dieselben auf Dielektrizitätskonstantenerniedrigung zurückführt, bei wesentlich geringeren Äquivalentkonzentrationen sich ebenso große Änderungen ergeben wie bei $CuSO_4$, nur im entgegengesetzten Sinne. Solange diese Lösungen jedoch nicht in einem Minimumsgebiet untersucht sind, muß es unentschieden bleiben, ob es sich hier wirklich um eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante oder um anomale Absorption handelt.

Besprechung der Ergebnisse

In der neueren Auffassung über die Natur der elektrolytischen Lösungen, wie sie im Anschluß an Bjerrum in erster Linie von Debye und Hückel sowie von Hückel allein entwickelt worden ist, besitzt die Dielektrizitätskonstante der Lösungen eine für die quantitative Beschreibung der Verhältnisse wesentliche Bedeutung, da der Proportionalitätsfaktor δ, der die molare Änderung der Dielektrizitätskonstante mißt, in engem Zusammenhang mit den Ionenradien steht. Es wäre daher von großer Bedeutung, durch genaue Messungen der Dielektrizitätskonstantenänderungen eine Vergleichsmöglichkeit mit den von Hückel und neuerdings von Harned und Åkerlöf[1]) auf anderem Wege erhaltenen δ-Werten zu gewinnen. Nun sind die so für HCl, NaCl und LiCl berechneten molaren

1) H. S. Harned u. G. Åkerlöf, Phys. Zeitschr. 27. S. 411. 1926.

Erniedrigungen außerordentlich klein; ihre Zahlenwerte liegen für die obigen, vorläufig allein zu vergleichenden Elektrolyte zwischen 12 und 4. Unsere Messungen geben gleichfalls sehr kleine Erniedrigungen, da aber die Genauigkeit unserer Absolutwertmessungen für die Dielektrizitätskonstante im besten Fall mit 5 Proz. zu bewerten ist, so ist bei Konzentrationen von $8{,}4 \cdot 10^{-2}$ bis $1{,}7 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter jede Möglichkeit eines quantitativen Vergleichs vollkommen ausgeschlossen, da die nach Hückel zu erwartenden Änderungen innerhalb der Unsicherheiten liegen, die wir für unsere Dielektrizitätskonstantenwerte erhalten. Nur insofern kann man von einer Bestätigung durch unsere Versuche sprechen, als unsere Erniedrigungen jedenfalls größenordnungsmäßig dieselben sind. Es erscheint nicht überflüssig, dies zu betonen, indem andere Autoren, wie erwähnt, mehr als hundertmal so große Erniedrigungen gefunden zu haben glauben.

Da wir innerhalb der Meßgenauigkeit für unsere Absolutwerte freie Hand haben, eine der von Hückel berechneten molaren Erniedrigungen dem betreffenden Elektrolyten, etwa HCl zuzuordnen, so ist in Anbetracht der ziemlich hohen relativen Meßgenauigkeit unseres Verfahrens wenigstens die Möglichkeit gegeben, die Faktoren δ für verschiedene Elektrolyte untereinander zu vergleichen. Wenn man so für HCl nach Hückel $\delta = 10$ setzt, so ergibt sich aus unseren Werten für NaCl $\delta = 4{,}7$, für LiCl $\delta = 7$, während Hückel 4,5 bzw. 10 als entsprechende Werte angibt.

Trotz dieser guten Bestätigung scheint doch ein erheblicher Widerspruch zwischen Hückels und unseren Ergebnissen darin zu liegen, daß unsere Messungen keinen linearen Abfall, sondern das Erreichen eines Minimums und ein Wiederanwachsen der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Konzentration anzudeuten scheinen. Das aber ließe sich nur durch das Auftreten von Komplexionen erklären, was hier wohl ausgeschlossen sein dürfte. Da wir indessen dieses Wiederanwachsen vorläufig nur mit Vorbehalt mitteilen — es ist, wie wir sahen, nicht unmöglich, daß es durch ein Zusammenwirken einer Dielektrizitätskonstantenabnahme und der dielektrischen Verluste in unserer Versuchsanordnung vorgetäuscht wird[1]) —, so kann

1) Wenn nämlich die Hartgummiverluste im System bei gutleitenden Elektrolyten kleiner sind als bei schlechtleitenden.

man diese Unstimmigkeit zunächst noch nicht als eine Widerlegung der Hückelschen Ergebnisse ansehen.

Für die Elektrolyte der Gruppe II, welche erheblich größere, zuverlässiger zu bestimmende Änderungen der Dielektrizitätskonstante zeigen, liegen zurzeit noch keine Möglichkeiten zur quantitativen Prüfung der Theorie vor. Für das verhältnismäßig starke Wiederanwachsen der Dielektrizitätskonstante wird man das Auftreten von Komplexionen annehmen müssen, welche Ansicht für den Fall eines derartigen Verhaltens von verschiedenen Seiten[1]) ausgesprochen worden ist. Es erscheint noch verfrüht, aus unseren Beobachtungen an verhältnismäßig wenig Substanzen weitergehende Schlüsse in dieser Richtung zu ziehen. Indessen möchten wir doch auf die Tatsache hinweisen, daß die stärksten bisher von uns beobachteten Erhöhungen bei Sulfaten[2]) gefunden worden sind. Selbst bei den Sulfaten der Alkalimetalle haben wir, wie erwähnt, eine deutliche Erhöhung gegenüber HCl-Lösungen finden können. Es ist dies um so bemerkenswerter, als auch Harned und Åkerlöf[3]) für diese beiden eine Sonderstellung fanden, so daß man auch aus ihren, auf ganz anderem Wege gefundenen Ergebnissen auf eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante schließen kann.

Zusammenfassung

Die Resultate unserer bisherigen experimentellen Untersuchungen lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Die von uns entwickelte Dekrementsmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstante verhältnismäßig gutleitender Elektrolytlösungen wurde auf ihre Brauchbarkeit für Absolutmessungen geprüft. Dabei ergab sich eine Anzahl von Fehlerquellen, deren Beseitigung erst teilweise gelungen ist. Die Genauigkeit, mit der Dielektrizitätskonstanten wäßriger Lösungen von einem Leitvermögen bis zu $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ gemessen werden können, wird auf etwa 5 Proz. geschätzt. Es besteht begründete Aussicht, die Methode weiterhin verbessern zu können.

---

1) P. Walden u. H. Ulich, Zeitschr. f. Phys. Chem. 110. S. 44. 1924; H. S. Harned u. G. Åkerlöf, a. a. O., S. 427.

2) $CuCl_2$ z. B. zeigt nach vorläufigen Messungen im Minimum der Leitfähigkeit nur eine kleine Zunahme gegen HCl.

3) Vgl. ihre Tab. XXIV, a. a. O., S. 446.

Relative Messungen lassen sich mit einer wesentlich größeren Sicherheit vornehmen, die unter optimalen Bedingungen auf mindestens $^1/_2$ Proz. geschätzt werden kann. Die Brauchbarkeit der Methode wurde auch durch Untersuchung von Lösungen mit künstlich veränderter Dielektrizitätskonstante geprüft.

Die bisher untersuchten Elektrolyte lassen sich ihrem Verhalten nach in zwei Gruppen einteilen, von denen die erste solche umfaßt, die auch bei höherer Konzentration nur eine geringe Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante erkennen lassen. Anzeichen für eine Zunahme bei höheren Konzentrationen liegen vor, doch kann das Vorhandensein einer solchen nicht mit Sicherheit behauptet werden. In diese Gruppe gehören HCl und die Chloride der Alkalimetalle sowie eine Reihe weiterer in der Arbeit angeführter Alkalisalze. Von dieser Gruppe wurde HCl als willkürliche Normale gewählt, dessen Dielektrizitätskonstante bei jeder Leitfähigkeit gleich der des Wassers gesetzt, um gleichleitende Lösungen anderer Elektrolyte dagegen zu vergleichen. Die Elektrolyte der zweiten Gruppe zeigen bei geringen Konzentrationen gleichfalls eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante. Bei zunehmender Konzentration nimmt die Dielektrizitätskonstante nach Überschreiten eines Minimums verhältnismäßig stark zu über den Dielektrizitätskonstantenwert des reinen Lösungsmittels hinaus. Als Vertreter dieser Gruppe wurde $CuSO_4$ ausführlich untersucht. Ein analoges Verhalten zeigten die Sulfate einiger anderer Schwermetalle, in sehr viel geringerem Maße die der Alkalimetalle. Die Ergebnisse unserer Messungen sind durch eine Reihe von Kurvenbildern veranschaulicht.

Die für die Gruppe I gemessenen Erniedrigungen sind ihrer Größenordnung nach die gleichen, wie sie sich aus der Theorie von Hückel berechnen; auch hinsichtlich der Reihenfolge der molaren Erniedrigungen besteht eine befriedigende Übereinstimmung.

Die von uns gemessenen Erniedrigungen bei Elektrolyten der Gruppe I sind sehr viel kleiner als die von anderen Autoren in neuerer Zeit bestimmten. Versuche mit Resonanzmethoden, über die wir an anderer Stelle berichten, sprechen zugunsten unserer Ergebnisse.

Störungen durch anomale Absorption des Wassers sind bei unseren Messungen nicht erkennbar gewesen. Hingegen zeigten Natriumoleatlösungen einen Effekt, der als eine starke Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante aufgefaßt werden kann, möglicherweise aber auf anomale Absorption in der Lösung zurückzuführen ist. Eine Entscheidung hierüber kann erst nach Abänderung der Versuchsanordnung getroffen werden.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Bei diesen Untersuchungen ist uns wertvolle Unterstützung durch Verfügungstellung von Apparaten zuteil geworden von Seite der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie seitens der Nachrichtenabteilung der Torpedoinspektion der Reichsmarine. Wir möchten auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank zum Ausdruck bringen.

Kiel und Stuttgart, im August 1926.

(Eingegangen 28. August 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1926 № 24

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Über ausgewählte Gebiete des Heliumspektrums;* *von Wolfgang Leo*

(Dissertation Göttingen 1926)

(Hierzu Tafel V bis VII)

I.

1. Veranlassung und Gegenstand der vorliegenden Arbeit

Helium als wasserstoffähnlichstes Element ist für die Atomtheorie seit langem von besonderer Bedeutung. Seit Goldstein[1]) im Jahre 1913 ein Bandenspektrum des Helium entdeckte, das zunächst den Charakter eines Viellinienspektrums zeigte, wurde die Analogie mit dem Wasserstoffspektrum immer deutlicher. Dieses Bandenspektrum wurde sogar, ebenso wie das Fowlersche Heliumspektrum längere Zeit hindurch für ein Wasserstoffspektrum gehalten, bis es gelang, beide eindeutig dem Helium zuzuordnen.

Die Serienspektra der beiden Elemente zeigten so nahe Verwandtschaft, daß die Feinstrukturen des einen durch einfache Multiplikation mit rationalen Konstanten auf die des anderen hinübergerechnet werden konnten. So konnte Paschen[2]) im Jahre 1916 die Feinstrukturen des Fowlerschen Heliumspektrums auf Grund der Sommerfeldschen Theorie in einfacher Weise auf die Dublettaufspaltungen der Wasserstoff-Balmerserie zurückführen.

Diese letztere Beziehung führte jedoch nach den an Wasserstoff direkt vorgenommenen Messungen zu allerhand Verwicklungen und Schwierigkeiten, so daß hier offenbar noch nähere Einzelheiten zu klären blieben; es schien also wichtig, die Linien der Fowlerserie erneut bei großer Dispersion zu untersuchen und gleichzeitig die Zusammenhänge des Fowlerspektrums mit dem Bandenspektrum zu studieren, da sich zeigte, daß beide Spektra bei höheren Stromdichten immer gemeinsam auftreten. Schließlich bot auch das Bandenspektrum selbst

1) E. Goldstein, Verh. D. Phys. Ges. 15. S. 402. 1913.
2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 50. S. 901. 1916.

bei seinem außerordentlichen Linienreichtum trotz der eingehenden, in den letzten Jahren veröffentlichten Untersuchungen von Curtis[1]) Material zu neuen Aufschlüssen über den molekularen Träger dieses Spektrums.

Auf freundliche Anregung von Hrn. Prof. Dr. E. Gehrcke hin bin ich daher diesen Fragen näher nachgegangen; die vorliegende Arbeit beschäftigt sich also im wesentlichen mit den Linien des ionisierten Heliums, sowie mit einigen ausgewählten Gebieten des Heliumbandenspektrums.

2. Allgemeines über benutzte Apparatur

a) Gitter

Für die Zwecke dieser Untersuchung, die sowohl im Bandenspektrum wie in der Feinstruktur der Serienlinien sehr große Dispersion erforderte, stand mir das große 6,5-m-Rowlandgitter der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung, dessen Auflösung und Lichtstärke hinreichend ist, um Messungen an ihm allen anderen Untersuchungsmethoden vorzuziehen. Soweit es sich um die sehr kleinen Gebilde der Feinstrukturen handelte, hätte man auch an eine Untersuchung am Stufengitter denken können. Aber Paschen[2]) hat bereits darauf hingewiesen, daß die Bilder der Liniengruppen durch Überlagerungen äußerst verwickelt werden, so daß eine Klärung des Gruppenbildes wieder sehr erschwert wird. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit bot außerdem das Konkavgitter vor dem Stufengitter noch den besonderen Vorteil, daß es nicht nur eine jeweils untersuchte Spektrallinie oder Liniengruppe, sondern einen mehr oder minder breiten Sektral*bereich* zu beiden Seiten zu übersehen gestattet, was besonders für die gleichzeitige Beobachtung von Serienlinien und breiteren Bandengebieten von Wichtigkeit war.

Die feineren Messungen wurden ausschließlich in der zweiten Gitterordnung vorgenommen. Das benutzte Gitter hat hier bereits eine photographische Dispersion von 0,97 ÅE. pro Millimeter der Platte. Höhere Ordnungen anzuwenden, schien weder nötig noch ratsam, weil die Lichtstärke der verwendeten Licht-

1) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. 101. S. 88.1922; 103. S. 315. 1923; 108. S. 513. 1925.

2) a. a. O. Anm. 2, S. 757.

quellen ohnehin gering war, und bei übertrieben langdauernden Expositionen Fehler infolge von Druck- oder Temperaturänderungen zu befürchten waren.

Die zu untersuchenden Objekte brachten teilweise die Notwendigkeit langer Dauerexpositionen mit sich. Die Gitteraufstellung[1]) hat diesen Anforderungen in jeder Weise genügt. Temperaturmessungen im Gitterraum ergaben bei erforderlicher Vorsicht eine Temperaturkonstanz innerhalb weniger Zehntelgrad über eine Woche, so daß auch Aufnahmen über 3 Tage unbedenklich vorgenommen werden konnten.

Es war bequem, gleichzeitig mit den Aufnahmen großer Dispersion Übersichtsaufnahmen in erster Gitterordnung zu erhalten. Die wertvollen Lichtquellen, die im allgemeinen nur kurze Lebensdauer haben, wurden auf diese Weise besser ausgenutzt. Hierzu wurde die 2 m lange, der Kreiskrümmung angepaßte Filmkassette der Physikal. Techn. Reichsanstalt[2]) benutzt, in der auf gewöhnlichem oder sensibilisiertem Kinofilm photographiert wurde. Man konnte auf diese Weise Spektra über etwa 4000 ÅE. erhalten, die frei von jeder Unterbrechungsstelle waren. Für Übersichtsaufnahmen, auf denen keine feineren Messungen vorgenommen werden sollen, ist das Arbeiten mit dem biegsamen Film sehr angenehm. Durch gutes Anpressen an die Kassettenränder kann erreicht werden, daß der Film hinreichend plan liegt, so daß keine nennenswerten Verzerrungen eintreten können.

Für orientierende Voraufnahmen kleinerer Dispersion wurde vielfach ein kleines 1 m-Gitter der Reichsanstalt benutzt, dessen Dispersion in erster Ordnung etwa 35,5 ÅE in zweiter Ordnung 17,7 und in dritter Ordnung 11,8 ÅE. pro Millimeter der Platte ergab.

Wegen seiner Lichtstärke konnte das kleine Gitter auch als Vordispersion für eine Interferenzplatte benutzt werden, so daß es möglich war, selbst von sehr lichtschwachen Bandenlinien Interferenzbilder zu erhalten, die zur Messung der Linienbreiten dienen konnten. Auf die Einzelheiten dieser Anordnung komme ich in dem Abschnitt über die Beitemessungen S. 787 näher zurück.

1) E. Gehrcke, Ztschr. f. Instrumentenkunde 42. S. 277. 1922.

2) Tätigkeitsbericht der P. T. R. 1923, Ztschr. f. Instrumentenkunde 44. S. 120. 1924.

bei seinem außerordentlichen Linienreichtum trotz der eingehenden, in den letzten Jahren veröffentlichten Untersuchungen von Curtis[1]) Material zu neuen Aufschlüssen über den molekularen Träger dieses Spektrums.

Auf freundliche Anregung von Hrn. Prof. Dr. E. Gehrcke hin bin ich daher diesen Fragen näher nachgegangen; die vorliegende Arbeit beschäftigt sich also im wesentlichen mit den Linien des ionisierten Heliums, sowie mit einigen ausgewählten Gebieten des Heliumbandenspektrums.

2. Allgemeines über benutzte Apparatur

a) Gitter

Für die Zwecke dieser Untersuchung, die sowohl im Bandenspektrum wie in der Feinstruktur der Serienlinien sehr große Dispersion erforderte, stand mir das große 6,5-m-Rowlandgitter der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung, dessen Auflösung und Lichtstärke hinreichend ist, um Messungen an ihm allen anderen Untersuchungsmethoden vorzuziehen. Soweit es sich um die sehr kleinen Gebilde der Feinstrukturen handelte, hätte man auch an eine Untersuchung am Stufengitter denken können. Aber Paschen[2]) hat bereits darauf hingewiesen, daß die Bilder der Liniengruppen durch Überlagerungen äußerst verwickelt werden, so daß eine Klärung des Gruppenbildes wieder sehr erschwert wird. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit bot außerdem das Konkavgitter vor dem Stufengitter noch den besonderen Vorteil, daß es nicht nur eine jeweils untersuchte Spektrallinie oder Liniengruppe, sondern einen mehr oder minder breiten Sektral*bereich* zu beiden Seiten zu übersehen gestattet, was besonders für die gleichzeitige Beobachtung von Serienlinien und breiteren Bandengebieten von Wichtigkeit war.

Die feineren Messungen wurden ausschließlich in der zweiten Gitterordnung vorgenommen. Das benutzte Gitter hat hier bereits eine photographische Dispersion von 0,97 ÅE. pro Millimeter der Platte. Höhere Ordnungen anzuwenden, schien weder nötig noch ratsam, weil die Lichtstärke der verwendeten Licht-

1) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. 101. S. 88.1922; 103. S. 315. 1923; 108. S. 513. 1925.

2) a. a. O. Anm. 2, S. 757.

quellen ohnehin gering war, und bei übertrieben langdauernden Expositionen Fehler infolge von Druck- oder Temperaturänderungen zu befürchten waren.

Die zu untersuchenden Objekte brachten teilweise die Notwendigkeit langer Dauerexpositionen mit sich. Die Gitteraufstellung[1]) hat diesen Anforderungen in jeder Weise genügt. Temperaturmessungen im Gitterraum ergaben bei erforderlicher Vorsicht eine Temperaturkonstanz innerhalb weniger Zehntelgrad über eine Woche, so daß auch Aufnahmen über 3 Tage unbedenklich vorgenommen werden konnten.

Es war bequem, gleichzeitig mit den Aufnahmen großer Dispersion Übersichtsaufnahmen in erster Gitterordnung zu erhalten. Die wertvollen Lichtquellen, die im allgemeinen nur kurze Lebensdauer haben, wurden auf diese Weise besser ausgenutzt. Hierzu wurde die 2 m lange, der Kreiskrümmung angepaßte Filmkassette der Physikal. Techn. Reichsanstalt[2]) benutzt, in der auf gewöhnlichem oder sensibilisiertem Kinofilm photographiert wurde. Man konnte auf diese Weise Spektra über etwa 4000 ÅE. erhalten, die frei von jeder Unterbrechungsstelle waren. Für Übersichtsaufnahmen, auf denen keine feineren Messungen vorgenommen werden sollen, ist das Arbeiten mit dem biegsamen Film sehr angenehm. Durch gutes Anpressen an die Kassettenränder kann erreicht werden, daß der Film hinreichend plan liegt, so daß keine nennenswerten Verzerrungen eintreten können.

Für orientierende Voraufnahmen kleinerer Dispersion wurde vielfach ein kleines 1 m-Gitter der Reichsanstalt benutzt, dessen Dispersion in erster Ordnung etwa 35,5 ÅE in zweiter Ordnung 17,7 und in dritter Ordnung 11,8 ÅE. pro Millimeter der Platte ergab.

Wegen seiner Lichtstärke konnte das kleine Gitter auch als Vordispersion für eine Interferenzplatte benutzt werden, so daß es möglich war, selbst von sehr lichtschwachen Bandenlinien Interferenzbilder zu erhalten, die zur Messung der Linienbreiten dienen konnten. Auf die Einzelheiten dieser Anordnung komme ich in dem Abschnitt über die Beitemessungen S. 787 näher zurück.

1) E. Gehrcke, Ztschr. f. Instrumentenkunde 42. S. 277. 1922.

2) Tätigkeitsbericht der P. T. R. 1923, Ztschr. f. Instrumentenkunde 44. S. 120. 1924.

b) Reinigung und Vorbehandlung der benutzten Heliummengen

Die für meine Untersuchungen erforderlichen Heliummengen wurden mir aus den Vorräten der Reichsanstalt freundlichst zur Verfügung gestellt. Zur Füllung und Evakuierung der verschiedenen Glimmröhren, die ich benutzte, diente eine große Töplerpumpe, da rotierende Quecksilberpumpen nicht geeignet gewesen wären, überschüssige Mengen des wertvollen Gases

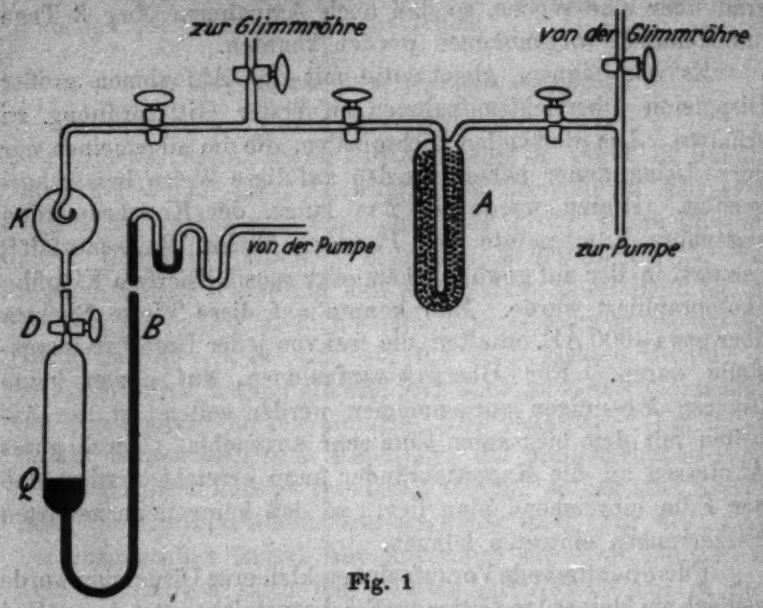


Fig. 1

zurückzugewinnen und aufzusammeln. Die vorhandene Töplerpumpe wurde für die besonderen Zwecke des wiederholten Umfüllens derselben Gasmenge etwas abgeändert und mit folgenden Hilfsvorrichtungen versehen: Das Barometerrohr *B* der Pumpe (Fig. 1), das ursprünglich in der üblichen Weise in ein Quecksilbergefäß gesenkt war, durch das die ausgepumpten Gasmengen in die Atmosphäre entweichen konnten, wurde an seinem tiefsten Punkt nach oben umgebogen und zu einer Erweiterungsstelle *Q* geführt, die mit Quecksilber gefüllt den gewöhnlichen Barometerabschluß der Pumpe bildete. Oberhalb der Erweiterungsstelle wurde ein Dreiwegehahn angebracht, der die Verbindung mit der Außenluft herstellte,

wenn die Pumpe in der üblichen Weise evakuieren sollte. Die zweite Bohrung des Dreiwegehahns führte zu einem Sammelkolben *K*, der zur Aufnahme zurückgepumpter Heliummengen diente. Durch eine Quecksilberfalle konnten diese Heliummengen wieder nach der Glimmröhre oder über Reinigungsgefäße *A* mit geglühter Kohle hinweg wieder zur Pumpe geführt werden. Es entstand also um die Pumpe herum ein völlig geschlossener Gaskreislauf, bei dem jeder Gasverlust nach Möglichkeit verhindert war. Der Kreislauf diente folgendem Zweck:

Da die mir zur Verfügung stehenden Heliumvorräte zum Teil sehr stark verunreinigt waren, machte es zeitweilig Mühe, sie im spektroskopischen Sinne wirklich rein darzustellen. Die gebräuchliche Art, das Gas über ausgeglühte Kohle in flüssiger Luft hinzuleiten, ist nur wirksam, solange es sich um schwache Verunreinigungen handelt. Denn das Herüberströmen des Gases über die Kohle geschieht immerhin so schnell, daß nur geringe Gasmengen in ihr zurückbleiben. Ist man aber in der Lage, in einem Kreislauf dieselbe Heliummenge mehrmals über die Kohle zu leiten, so absorbiert diese enorme Mengen von Verunreinigungen. Zur Prüfung des Reinigungsvorganges diente eine kleine, in den Kreislauf eingefügte Proberöhre mit enger Kapillare, die den Strömungsvorgang ihrerseits noch ein wenig verlangsamte; sie wurde mit dem Strom eines kleinen Induktors angeregt und gestattete so, den Zustand des leuchtenden Gases und damit den Fortgang der Reinigung dauernd zu verfolgen. Bei wenig verunreinigten Gasmengen genügten meist ein oder zwei Umläufe zur Reinigung, bei anderen waren bis zu sieben oder acht erforderlich, um das Gas in der für spektroskopische Zwecke benötigten Reinheit darzustellen. Auf diese Weise konnten auch Heliummengen noch nutzbar gemacht werden, die zu Beginn so viel fremde Beimengungen enthielten, daß das Heliumspektrum fast völlig unterdrückt war.

Das Hauptreinigungsgefäß enthielt etwa 35 g Kokosnußkohle und diese war vor der Benutzung sehr sorgfältig über dem Bunsenbrenner ausgeglüht. Nach jedem Reinigungsprozeß wurde sie wieder geglüht und die freiwerdenden Fremdgase in die Luft ausgepumpt. Das Ausglühen nach einem Reinigungsprozeß geschah gewöhnlich in einem kleinen elektrischen Ofen,

in den das Kohlegefäß gerade hineinpaßte. Auf diesem Wege war leichter eine allmähliche und gleichmäßige Erhitzung zu erzielen, als mit der Bunsenflamme, auch konnte die erreichte Temperatur an einem in den Ofen eingeführten Thermometer jederzeit kontrolliert werden. Die Erhitzung ging gewöhnlich bis etwa 450 oder 480 Grad.

Wenn das Gas nach der Reinigung längere Zeit im Sammelgefäß gestanden hatte, wurde es vorsichtshalber vor der Zufüllung in die Glimmröhre meist nochmals über ein kleineres Kohlegefäß geführt, in dem die letzten Reste von Fremdgasen zurückblieben. Dieses Kühlgefäß hielt auch die Quecksilberdämpfe der Pumpe von der Röhre fern. Soweit noch ein besonderer Quecksilberschutz notwendig war, wurde ein Filter aus Blattsilber und Blattgold benutzt, das so hergestellt war, daß in einem Rohr kleine Ballen von Glaswolle, mit Blattgold oder -silber umwickelt, zu einem dichten Gemenge gepreßt wurden. Durch dies Gemenge bahnt sich das Gas nur langsam seinen Weg, wobei das Quecksilber mit den Metallfolien amalgamiert wird.

Am schwierigsten fernzuhalten aus heliumgefüllten Röhren ist Wasserstoff. Auch sorgsam gereinigte Röhren geben mit der Zeit geringe Mengen Wasserstoff ab, die sich spektroskopisch stark vordrängen und darum sehr lästig sind. Es empfahl sich daher in vielen Fällen, in denen es auf größte Sauberkeit ankam, zu Beginn dem Helium eine geringe Menge Sauerstoff zuzusetzen, der spektroskopisch kaum stört und überdies dadurch bald verschwindet, daß er bei Funkenentladung mit dem herauskommenden Wasserstoff zu H_2O verbrennt und dann durch ein Trockengefäß mit Phosphorpentoxyd beseitigt wird.

II. Die Feinstrukturen der Fowlerserie

1. Theoretische Bedeutung

Die von Fowler[1]) im Jahre 1912 in einem Helium-Wasserstoffgemisch entdeckte Linienserie, die zunächst dem

1) A. Fowler, Monthly Notices of the Roy. Astron. Society 73. Nr. 2. 1912.

Wasserstoff zugeschrieben wurde, bis Bohr[1]) sie 1915 mit der Serienformel

$$\nu = 4\,N_{He}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2}\right) \quad k = 4, 5, 6 \ldots.$$

dem Helium zuordnete, ist durch die komplizierte Vielfachstruktur ihrer Linien von besonderem theoretischen Interesse geworden. Es gelang Sommerfeld[2]), die Größen der Linienaufspaltungen dieser Serie, die eine „durch den Faktor 4 bewirkte Übersetzung der ultraroten Wasserstoffserie ins Violette" darstellt, theoretisch vorauszusagen und in einfacher Weise mit der Dublettgröße der Balmerserie in Beziehung zu setzen. Diese Feinstrukturtheorie fußte auf den von Paschen[3]) im Jahre 1916 in großer Dispersion erhaltenen Bildern dieser Liniengruppen, die mit der Theorie zu fast völliger Deckung gebracht werden konnten. Da die Heliumfeinstrukturen sowohl ihrer Größe als auch der Linienschärfe wegen mit größerer Genauigkeit zu messen waren, als das Wasserstoffdublett selber, so konnte aus der theoretischen Beziehung rückwärts auf den Betrag der Aufspaltung der Balmerlinien zurückgeschlossen werden, der damit im Sinne Sommerfelds die Bedeutung einer universellen spektroskopischen Einheit[4]) erhielt.

Die Übersichtlichkeit dieser theoretischen Beziehungen wurde nun in letzter Zeit dadurch in Frage gestellt, daß die mit verbesserten Mitteln an den Balmerlinien direkt vorgenommenen Messungen[5]) mit den theoretischen Werten der Heliumfeinstrukturen immer weniger in Einklang gebracht werden konnten. Die Messungen blieben fast alle so beträchtlich hinter dem aus den Heliumlinien gefolgerten Wert zurück, daß diese Abweichung sich mit den möglichen Fehlerquellen nicht mehr überdecken ließ. Auch war anscheinend das Auswahlprinzip, das zur Deutung der bei den Fowlerlinien ge-

1) N. Bohr, Phil. Mag. 30. S. 394. 1915.
2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. S. 44. 1916.
3) A. a. O., vgl. S. 757, Anm. 2.
4) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. S. 473 ff. 1924.
5) E. Gehrcke und E. Lau, Ann. d. Phys. 67. S. 388. 1922; G. Hansen, Phys. Zeitschr. 26. S. 678. 1925; L. Janicki und E. Lau, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 1. 1925.

fundenen Komponentenbilder herangezogen war, bei den Balmerlinien in dieser Form nicht verwirklicht.

Es schien daher wichtig, diese Abweichungen irgendwie zu klären und zu diesem Zweck die Linien des Fowlerspektrums einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, um festzustellen, ob sich dabei die Beziehung zum Wasserstoffdublett wiederherstellen ließ, oder ob die mühsam aufgerichtete Feinstrukturtheorie eines ihrer wichtigsten Bausteine verlustig gehen sollte.

2. Versuchsanordnung

a) Lichtquelle

Zur Untersuchung dieser Fragen wurde zunächst die von Paschen zu seinen Arbeiten im Jahre 1916 benutzte Heliumlampe[1]) möglichst genau kopiert. Die in Rede stehenden Linien erscheinen besonders hell im Innern einer zylindrischen oder Kastenelektrode, wie sie von Paschen bei Gleichstrombetrieb als Kathode benutzt wurde. Die von mir verwendeten Röhren waren auch in den Größenmaßen den Paschenschen nachgebildet, lediglich der Abstand zwischen Elektrode und Quarzfenster war um einen geringen Betrag vergrößert worden, um Erwärmungen der Kittstelle des Fensters mit der Glaswand nach Möglichkeit auszuschließen und die Bildung von spektroskopisch störenden Kohlenstoffverbindungen bei Dauerbetrieb zu verhindern. Die Röhren wurden nach ausgiebiger Sauerstoffspülung unter Anwendung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln mit Helium von 3—4 mm Druck gefüllt und evakuierten sich in diesem Zustand bei Belastung sehr schnell. Nach mehrmaligem Zufüllen, wenn Elektroden und Glaswand eine gewisse Heliummenge aufgenommen haben, bildet sich ein nahezu stationärer Zustand, in dem die Röhren lange Zeit gehalten werden können. Um sie bei verschiedenen Drucken und in verschiedensten Zuständen untersuchen zu können, wurden sie nach Erreichung des stationären Zustands nicht abgeschmolzen, sondern auch während des Betriebes in Verbindung mit der Pumpe gehalten. Mit Ausnahme der Fälle, in denen die bei Dauerbetrieb unvermeidliche Elektrodenzerstäubung dem Strom allmählich einen metallischen Weg

1) a. a. O., vgl. S. 757, Anm. 2.

über die Glaswände gab und dadurch zur gewaltsamen Zerstörung der Röhre führte, war es so auch möglich, die wertvollen zur Füllung benutzten Heliummengen zurückzugewinnen und für spätere Verwendung nutzbar zu machen. Der Druck wurde meist zwischen $^1/_2$ und 2 mm gehalten, blieb aber naturgemäß während einer länger dauernden Exposition nicht ganz konstant.

Da mir eine Gleichstrombatterie geeigneter Größe nicht zur Verfügung stand, war ich auf die 120-Volt-Wechselstromleitung der städtischen Zentrale angewiesen, deren Strom auf etwa 1200 Volt herauftransformiert wurde. Die Form der Elektroden (eine kleine Röhrenelektrode gegenüber der Unterfläche der Kastenelektrode) drosselte hierbei die eine Phase des Transformatorstroms so stark, daß im wesentlichen ein intermittierender Gleichstrom übrig blieb, bei dem die Kastenelektrode Kathode war. Es bedeutete dies zwar eine Energieverschwendung und Verlängerung der notwendigen Expositionszeiten, war aber zunächst unumgänglich, um das kathodische Licht der Röhre einigermaßen rein, und damit entsprechende Verhältnisse zu bekommen wie die, unter denen Paschen seinerzeit gearbeitet hatte. Im späteren Verlauf der Arbeit, als diese Trennung des negativen Glimmlichts von der positiven Säule nicht mehr so wichtig schien, wurde zwecks besserer Energieausnutzung eine abgeänderte Röhrenform benutzt, bei der an die Stelle der kleinen Röhrenelektrode eine zweite koaxiale Kastenelektrode trat. Es wurden so beide Stromphasen nutzbar gemacht, wobei beide Kästen abwechselnd Anode und Kathode waren.

b) Zylinderlinse

Um eine weitere Energieersparnis zu erzielen und damit die für so schwache Objekte erforderliche Belichtungszeit herabzusetzen, wurde nach einer von Gehrcke angegebenen Methode[1]) vor der photographischen Platte eine Zylinderlinse von 15 cm Brennweite in den Strahlengang gefügt, die das Spektrum in seiner Längsrichtung ungeändert ließ, in der Senkrechten dazu aber zu einem kaum 2 mm hohen Bande

1) E. Gehrcke, Zeitschr. für Instrumentenkunde. 31. S. 87. 1911.

zusammenzog. Die Strahlungsenergie wurde dadurch auf etwa den zehnten Teil der Fläche konzentriert, so daß selbst bei Berücksichtigung der geringfügigen Absorption in der Linse eine erhebliche Abkürzung der einzelnen Aufnahmen erzielt wurde.

Eine zunächst probeweise verwendete Zylinderlinse von 8 cm Brennweite erwies sich als ungeeignet, da die Zusammendrängung des Spektrums bei kurzer Brennweite zu extrem war und dadurch die Klarheit der Linienbilder litt. Bei der später benutzten Linse blieb die Zusammenziehung in günstigeren Grenzen; eine gewisse Linienverbreiterung trat nur noch in der Mitte der Linien auf, während die Enden oben und unten in scharfe Schwänze verliefen, die unter dem Fadenmikrometer besonders gut zu messen waren.

Die Justierung der Linsen vor der Platte ist, besonders in bezug auf die Linienrichtung, äußerst empfindlich. Die Zylinderachse muß zu den Linien genau senkrecht stehen, da sonst Verdrehungen und damit völlige Unschärfen der Linien auftreten. Die Linsen wurden daher in einer Drehfassung auf dem Kassettenfuß selber befestigt, so daß ihre Stellung zur Platte auch bei häufigem Neujustieren der Kassette unverändert blieb. Das Antriebsrad der Drehfassung erhielt einen Zeiger, der über einer Skala lief, so daß auf dieser die Drehungen sehr scharf eingestellt werden konnten.

Die Benutzung der Zylinderlinse brachte es mit sich, daß zurzeit immer nur ein schmaler Spektralbereich photographiert werden konnte, der so breit war, wie die Zylinderlinse selber. Bei den verwendeten Linsen betrug dies Intervall zwischen 25 und 35 mm, d. h. in zweiter Gitterordnung zwischen 25 und 35 ÅE., was bei der Kleinheit der zu untersuchenden Liniengebilde auch über einen genügenden Teil der Nachbarschaft reichte.

Ferner war es, insbesondere im Ultraviolett, wo eine Quarzzylinderlinse benutzt werden mußte, erforderlich, ausschließlich in der Gitternormalen zu photographieren, da dies die einzige Stelle des Kreises ist, wo der vom Gitter kommende Strahl senkrecht auf Zylinderlinse und Platte trifft. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so gibt die schiefe Inzidenz, besonders im Quarz, zu willkürlichen kurvenförmigen Verzerrungen der

Linien Anlaß.[1]) Ich war also gezwungen, im Gegensatz zur üblichen Weise, mit feststehender Kassette zu arbeiten und mit dem Spalt nach Bedarf zu wandern.

c) Ausmessung der Platten

Die in dieser Anordnung erhaltenen photographischen Platten wurden hernach am großen Töpferschen Fadenmikrometer der Reichsanstalt ausgemessen und teilweise am Registrierphotometer des Hamburger Phys. Staatslaboratoriums photometriert. Zur Bestimmung der Wellenlängen wurde ein Eisenvergleichsspektrum zuweilen unmittelbar in die Heliumlinien hineinphotographiert, doch diente es nur als Skala, da es möglicherweise von anderen Spaltteilen kommen und auch durch zeitlichen Abstand geringe Verschiebungen gegen das Hauptspektrum erleiden konnte, und darum für absolute Messungen zu unzuverlässig erschien.

Absolute Wellenlängen wurden nur auf Umwegen über gut bekannte Standardlinien des Heliumspektrums selbst erhalten, worüber unten im einzelnen zu sprechen sein wird.

3. Meßergebnisse

A. Liniengruppe 4686

a) Ohne Funken

Die Aufnahmen dieser ersten Gruppe der Serie wurden zunächst etwa 24, später 48 und 56 Stunden belichtet, um hinreichend durchexponierte Bilder zu bekommen. Die Primärstromstärke am Transformator betrug hierbei zwischen 1,8 und 2,5 Amp.

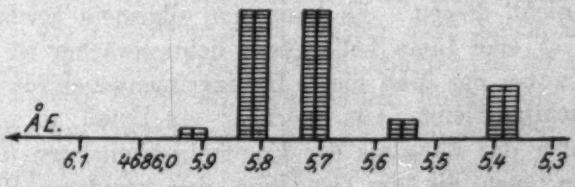


Fig. 2

Fig. 2 stellt schematisch das erhaltene Linienbild dar. Die Gruppe wurde in fünf deutlich getrennte Linien aufgelöst,

1) Vgl. die der Arbeit von E. Gehrcke und E. Lau, Ann. d. Phys. 76. S. 673. 1925 beigegebene Tafel, Fig. 2.

von denen zwei sehr lichtschwach waren. Als Skala für die Wellenlängenmessungen wurden die Eisenlinien

4691,417
78,857
67,460

benutzt, doch wurden an die direkt interpolierten Werte Verschiebungskorrektionen angebracht, die aus späteren Untersuchungen, S. 790 ff. hervorgingen. Ich gebe hier die gemessenen Werte gleich mit diesen Korrektionen.

Tabelle 1

Linienbild ohne Funken

Int.	λ Luft	Diff.	
0	4685,923		? sehr schwach, schlecht lokalisierbar.
		110	
6	,813		
		104	
6	,709		
		152	
1	,557		verwaschen.
		162	
3	,395		

Diese Zahlen sind Mittelwerte aus acht zur Messung benutzten Aufnahmen. Die gemessenen relativen Abstände wichen auf den einzelnen Platten im Maximum um 0,012 ÅE. voneinander ab; bei den scharfen Linien wird der wahrscheinliche Fehler 0,002 ÅE. nicht überschreiten.

Fig. 3, Taf. V stellt eine am Registrierphotometer des Hamburger Phys. Staatslaboratoriums hergestellte Photometerkurve des erhaltenen Linienbildes dar.[1]) Hierzu ist folgendes zu bemerken. Die Elektrometerkurve eines Registrierphotometers verläuft naturgemäß im allgemeinen nicht linear zur Intensität, kann also daher zur Beurteilung der relativen Intensitäten der Linien nicht dienen. Es kann nur allgemein herausgelesen werden, *ob* eine Linie heller oder lichtschwächer ist als eine andere, wobei das Maß dieses Helligkeitsunterschieds ganz unberücksichtigt bleibt. Um hierüber ein Urteil zu gewinnen, wäre außer der Kenntnis der Empfindlichkeitskurve des Elektrometers auch die der Gradation der benutzten Platte erforderlich. Aber dies war eine Frage, die außerhalb der gegenwärtigen Untersuchung lag. Im vorliegenden Fall verlief die Empfindlichkeitskurve des Instruments bei geringen Schwär-

1) In allen Figuren der Tafel V und in Fig. 6 der Tafel VI liegen die größeren Wellenlängen links.

zungen flach und bei größeren Schwärzungen sehr steil, so daß die stärkeren Komponenten des Linienbildes relativ hoch erscheinen, während die schwachen Linien nur wenig aus den Zacken des Plattenkorns herausragen. Die Registrierkurve ist in der Vergrößerung 46:1 aufgenommen und zeigt in den Hauptspitzen, daß die Linien sehr scharf sind. Die Trägheit des Photometers war so gering, daß das Kurvenbild zur Nachmessung der Linien*abstände* gut verwendet werden konnte.

Wie aus den gemessenen Zahlen hervorgeht, ist das von mir erhaltene Komponentenbild innerhalb der Meßfehler fast identisch mit dem von Paschen bei Gleichstrom gefundenen. Eine sechste, nach größeren Wellenlängen liegende Komponente, die Paschen gesehen hat, war in meinen Aufnahmen nicht auffindbar, vielleicht wegen geringerer Durchexposition der Platten. Schon die langwelligste Linie meiner Aufnahmen ist außerordentlich lichtschwach.

b) Funkenentladung

Legt man in den Stromkreis der Röhre eine Funkenstrecke und parallel zu ihr eine Kapazität geeigneter Größe, so wird der Entladungszustand der Röhre wesentlich verändert. Die Röhre wird bedeutend heller und nimmt eine hellrote Färbung an; das Spektrum wird außerordentlich linienreich.

Die zunächst verwendeten Kapazitäten waren von der Größenordnung 8—10 000 cm und ergaben bei dieser Anordnung Funken von 1—1,5 mm Länge. Mit steigender Kapazität wurde die Gesamtemission der Röhre zwar heller, die Linien des Serienspektrums wurden aber gleichzeitig verwaschener. Von der Gruppe 4686 konnten in 20 Stunden stark exponierte Bilder erhalten werden, obwohl die Primärstromstärke am Transformator auf 1,3 Amp. herabgesetzt war. Da die Zinkkugeln einer vorhandenen Funkenstrecke beim Stromübergang zu stark zerstäubten und dadurch zu unruhigem Brennen der Röhre Veranlassung gaben, wurden sie durch Chromnickelstahlkugeln ersetzt, wie sie in handelsüblichen Kugellagern Verwendung finden. Diese Elektroden waren äußerst widerstandsfähig und gestatteten tagelangen

Betrieb, ohne daß die Länge der Funkenstrecke und damit der Entladungszustand der Röhre sich änderte.

Eine andere Form der Funkenstrecke, die hauptsächlich für langdauernde Aufnahmen des Bandenspektrums verwendet wurde, bei denen es noch mehr wie hier auf gleichmäßiges Arbeiten der Strecke ankam, wird auf S. 786 beschrieben.

Fig. 4a, Taf. V ist eine 4,2-fache Vergrößerung des mit solchen Funkenentladungen erhaltenen Bildes von 4686, Fig. 4b, Taf. V zeigt noch ein kleines Intervall in der Nähe dieser Gruppe. Es treten hier eine größere Zahl neuer Linien auf, die dem von Goldstein[1]) entdeckten Bandenspektrum angehören. Das Funkenbild von 4686 war von diesen Bandenlinien nicht zu trennen, wodurch die strenge Definition der Gruppe selbst zu-

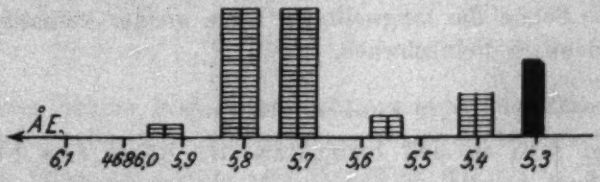


Fig. 5

nächst erschwert war. In Fig. 5 ist das erhaltene Gruppenbild wie oben schematisch dargestellt. Figg. 6 und 7, Taf. VI und V geben Photometerkurven dieser Gruppe wieder, von denen die erstere unter denselben Bedingungen erhalten wurde wie Fig. 3, Taf. V. Die Spaltbreite des Photometers betrug hierbei 15 μ, entsprechend einem Bereich von 0,015 ÅE., wobei infolge der Verbreiterung der Hauptlinien deren Trennung nicht mehr scharf wiedergegeben wurde. Die untere Reihe der Abbildung zeigt Registrierkurven, die nach einer vergrößerten Platte mit einem Registrierspalt von 0,06 mm Breite auf dem Photometer der Reichsanstalt erhalten wurden.

Zur Ausmessung standen eine große Anzahl von Aufnahmen zur Verfügung, von denen 13 als bestdefinierte ausgewählt wurden. Die Messungen ergaben folgende Mittelwerte:

1) E. Goldstein, a. a. O. Anm. 1, S. 757.

Tabelle 2

Funkenbild

Int.	λ Luft	Diff.	
0	4685,931		sehr schwach
		0,119	
7	,812	0,102	} verbreitert
7	,710		}
		0,151	
1	,559		
		0,147	
3	,412		
		0,103	
5	,309		scharf

Der wahrscheinliche Fehler dieser Werte ist von derselben Größenordnung wie bei den Aufnahmen ohne Funken, bei den stark verbreiterten Linien vermutlich um einen geringen Betrag größer.

Die Gruppe ist also hier in 6 Komponenten aufgelöst, von den fünf, abgesehen von den Intensitätsverhältnissen, mit denen des ohne Funken erhaltenen Bildes übereinstimmen. Hinzukommt nach kurzen Wellenlängen eine scharfe und relativ sehr helle Funkenlinie, deren Bedeutung im folgenden Kapitel näher erörtert werden wird. Wir gehen zunächst zur Beschreibung des experimentellen Bildes der nächsten Gruppe der Serie bei λ 3203 über.

B. Liniengruppe 3203

Die Aufnahmen der Gruppe bei 3203 wurden ebenfalls in zweiter Gitterordnung erhalten, obwohl die Winzigkeit der hier in Frage kommenden Linienaufspaltungen bereits eine größere Dispersion wünschenswert gemacht hätten. Diese Gruppe ist aber noch beträchtlich lichtschwächer als die vorhergehende, und die in höheren Ordnungen notwendig werdenden, übermäßig langen Belichtungszeiten ließen dann Fehler und Unschärfen durch Temperaturverschiebungen befürchten.

Die Kassette blieb, wie oben erwähnt, in der Gitternormalen; der Spalt wurde um den erforderlichen Betrag verschoben. Die bisher gebrauchte Zylinderlinse aus Glas mußte durch eine Quarzlinse ersetzt werden, was insofern einige Schwierigkeiten machte, als streng darauf geachtet werden mußte, daß nicht eine geringe Schieflage der Kristallachse

Doppelbilder der Linien erzeugte.[1]) Im übrigen waren die Erzeugungsbedingungen dieselben, wie bei der vorhergehenden Gruppe. Die Expositionszeiten erstreckten sich über 2 bis 3 Tage.

Auf den meisten Aufnahmen war das erhaltene Bild dem ähnlich, das Paschen als Funkenbild erhielt, wo eine solche Überlagerung der Komponenten stattfindet, daß nur zwei stark verbreiterte Linien sichtbar bleiben. Nur spurenweise wurde die Hauptlinie als enges Dublett aufgelöst.

Die Wellenlängen wurden ebenfalls zwischen hineinphotographierten Eisenlinien interpoliert und gegen die gut definierte Heliumlinie 3187,744 korrigiert. Als Interpolationslinien dienten die Eisennormalen

3180,220	3200,478
84,900	05,401
91,664	15,944
99,527	17,385

Als Mittelwerte ergaben sich folgende Wellenlängen:

Tabelle 3

Linienbild ohne Funken

Int.	λ Luft	Diff.	
4	3203,169		
		0,051	} meist zusammenfließend in 3203,144
5	3,118		
		0,157	
1	2,961		

Die absoluten Wellenlängen dieser Gruppe können nicht denselben Anspruch auf Genauigkeit erheben, wie die der Gruppe 4686, da hier nicht dieselben Korrektionsmöglichkeiten gegeben waren.[2]) Die Interpolation zwischen Eisennormalen allein bringt immer gewisse Fehler mit sich, die dadurch bedingt sind, daß das Licht des Eisenbogens nicht gleichzeitig mit dem der Hauptlichtquelle, nicht gleich lange, und meist auch nicht auf ganz gleichen Teilen des Spaltes photographiert wird.

Ich habe zur Untersuchung der Verschiebungen, die hieraus vorgehen, besondere Versuche in dieser Richtung an-

1) Eine geeignete Quarzzylinderlinse wurde mir von Hrn. Prof. C. Pulfrich von den Zeiss-Werken in Jena freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür ich diesem zu besonderem Dank verpflichtet bin.

2) Vgl. S. 794.

gestellt, und dabei einwandfreie Eisennormalen gegen interferometrisch bekannte Heliumlinien gemessen und umgekehrt. Durch absichtliches Placieren des nicht ausfüllenden Eisenbogens auf verschiedene Gitterteile konnten willkürlich Wellenlängendifferenzen bis nahezu 0,1 ÅE. erzeugt werden. Ganz verschwanden solche Differenzen selbst dann nicht, wenn durch eine zwischen Lichtquelle und Spalt eingefügte Linse bewirkt wurde, daß das Licht des Eisenbogens das Gitter vollständig ausfüllte.

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit waren die absoluten Wellenlängen nicht von solcher Bedeutung, daß weitere Untersuchungen nach dieser Richtung geboten schienen. Die relativen Abstände der Komponenten, auf die es ankam, erschienen genügend definiert und stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Paschenschen Messungen der Hauptlinien überein.

Mit Funkenentladung wurden die Linien noch mehr verbreitert und damit für Meßzwecke unbrauchbar.

Weitere Gruppen der Serie zu untersuchen, schien nicht angebracht, da die Glieder mit fortschreitender Seriennummer immer lichtschwächer werden, und die stetig enger werdende Struktur keine wesentlichen neuen Aufschlüsse mehr versprach. Das Hauptinteresse konzentrierte sich auf die theoretische Bedeutung des gefundenen Linienbildes von 4686.

4. Die Deutung der Liniengruppe 4686 in der Sommerfeldschen Feinstrukturtheorie

Die Theorie der Feinstruktur, die Sommerfeld im Jahre 1916 aus der Massenveränderlichkeit des Elektrons bei elliptischer Umlaufbahn ausfürlich entwickelte[1]), forderte für die Linie 4686 nach der Gleichung

$$\nu = 4\,N_{\mathrm{He}}\left\{\frac{1}{(n+n')^2} - \frac{1}{(m+m')^2}\right\} \quad \begin{matrix}\text{für} & n+n'=3\\ & m+m'=4\end{matrix}$$

eine Vielfachstruktur von $3 \cdot 4 = 12$ Komponenten, von denen jedoch durch die Annahme, daß eine Änderung der Quantenzahlen der einzelnen Ellipsenübergänge nur im negativen

1) Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. 1916, besonders S. 68 ff. u. 80 ff.

Sinne möglich sei, die Hälfte ausgeschaltet wurde. Die Quantenungleichungen

$$m \gtrless n, \qquad m' \gtrless n',$$

die Sommerfeld, soweit $m \gtrless n$ in Frage kam, für bedingt, soweit es sich um $m' \gtrless n'$ handelte, unter normalen Umständen für ausnahmslos gültig ansah, ließen für die Linie 4686 sechs Hauptkomponenten und eventuell drei schwache Nebenkomponenten erwarten. Das Schema dieses von Sommerfeld zunächst theoretisch aufgestellten Komponentenbildes ist nach einer von ihm gegebenen Zeichnung in Fig. 8 wiedergegeben.

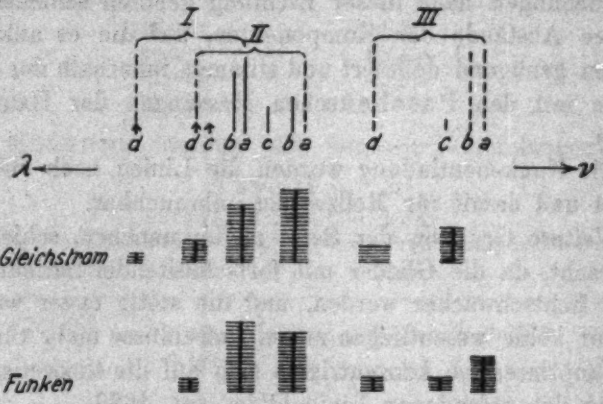


Fig. 8

Hiernach sollten die theoretischen Komponenten Ia, b, IIb, c, IIIc, d und vielleicht Ic, d und IId, letztere drei aber nur schwach, auftreten. Die Linien IIa und IIIa, b waren nach obiger Quantenbedingung ausgeschaltet.

Im Gleichstrombild der Linie 4686 konnte Paschen dieses theoretische Linienschema mit großer Exaktheit wiedergeben. (Mittlere Reihe der Fig. 8.) Daß die Linie IIc nicht aufgefunden werden konnte, ist angesichts der engen Aufspaltung des Dubletts Ia—IIa nicht verwunderlich. — Das Funkenbild, das Paschen erhielt (untere Reihe der Fig. 8), widersprach jedoch den obigen Auswahlbedingungen durch das Auftreten der Linie 4685,307, der kurzwelligsten der Gruppe, die als IIIa gedeutet wurde und nach den Sommerfeldschen Anschauungen irreal sein sollte.

Das Auftreten dieser Linie 4685,307 gab wesentlich mit dazu Anlaß, die obigen Quantenungleichungen als Auswahlbedingungen preiszugeben; man versuchte das Linienbild anders zu deuten, nämlich unter Zuhilfenahme des Bohr-Kramersschen Auswahlprinzips[1]), das eine Änderung der azimutalen Quantenzahl um ± 1 zuläßt. Unter dieser Voraussetzung sollten bei feldfreier Erzeugung (im Gleichstrombild) von der Gruppe 4686 die Komponenten Ia, c, IIb, d und IIIc erscheinen, während im Funkenbild, also bei stoßweiser Anregung durch Entladung großer Elektrizitätsmengen, alle zwölf theoretisch möglichen Komponenten vollzählig erscheinen müssen.

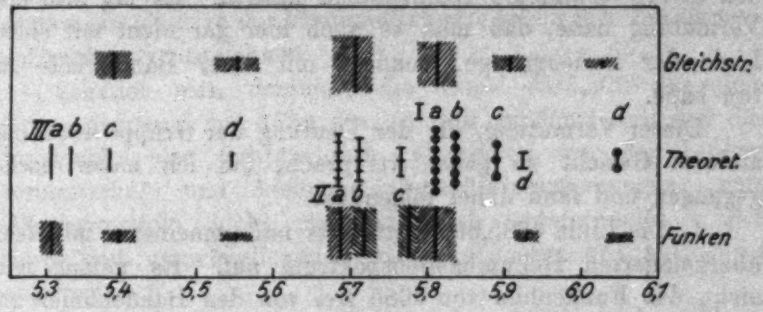


Fig. 9

Mit diesem Auswahlprinzip waren die experimentellen Befunde Paschens, sowohl das Gleichstrombild (bis auf sehr kleine Abweichungen, die auf entstehende elektrische Felder zurückgeführt wurden) als auch das Funkenbild, in so nahe Übereinstimmung mit der Sommerfeldschen Theorie gebracht (vgl. Fig. 9)[2]), daß das hier gefundene Linienschema seiner Größe und Bestimmtheit wegen für die Deutung der viel engeren Wasserstoffeinstrukturen richtunggebend wurde. Die Linienabstände, die nach der Theorie einfache rationale Vielfache des Wasserstoffdubletts $\Delta\nu_H$ sind, ließen durch Umrechnung eine viel schärfere Bestimmung von $\Delta\nu_H$ zu, als man von den verwascheneren Wasserstofflinien selbst erwartete.

1) A. Rubinowicz, Phys. Zeitschr. 19. S. 441 u. 465. 1918; N. Bohr, D. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. natur og math. Afd., 8, R. IV., 1 und 2. 1918; H. A. Kramers, D. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. natur og math. Afd., 8, R. III. 3. 1919.

2) Diese Figur ist der Originalarbeit von Paschen, Ann. d. Phys. 50. S. 916. 1916 entnommen.

Der von Paschen aus seinen Messungen erhaltene Wert betrug

$$\Delta\nu_{\mathrm{H}} = 0{,}3645 \pm 0{,}0045 \text{ cm}^{-1}.$$

Zu seiner Berechnung ist hauptsächlich der Abstand der Komponente IIIa von den anderen Linien der Gruppe benutzt worden.

Nun zeigt aber gerade diese Linie 4685,309[1]), die als IIIa angesprochen wurde, ein wesentlich anderes Aussehen, als die übrigen Linien der Gruppe; sie bleibt scharf auch bei kräftigen Funkenentladungen, und fiel dadurch besonders auf, daß sie stets gemeinsam und in ihrer Intensität parallel mit den S. 770 erwähnten Bandenlinien auftrat. Es lag also die Vermutung nahe, daß man es auch hier gar nicht mit einer Linie der Seriengruppe, sondern mit einer Bandenlinie zu tun habe.

Dieser Vermutung, die der Deutung der Gruppe 4686 ein anderes Gesicht zu geben versprach, bin ich näher nachgegangen und fand dabei folgendes:

1. Die Linie 4685,309 tritt stets nur gemeinsam mit dem übergelagerten Heliumbandenspektrum auf. Es gelang mir nicht, das Funkenbild von 4686 frei von den Bandenlinien zu erhalten.

2. Die Intensität der Linie 4685,309 bleibt bei Veränderung des Entladungszustandes genau parallel mit der der übrigen Bandenlinien, während sie im Verhältnis zur Gruppe 4686 beliebig verändert werden kann. Bei hohem Druck und starker Funkenentladung, bei der die Seriengruppe stark zurücktritt, bleibt die Linie 4685,309 ebenso wie die anderen Bandenlinien sehr hell, kann sogar zu einem Vielfachen der Helligkeit der Hauptlinien 4685,812 und 4685,710 der Seriengruppe gesteigert werden.

3. Die Breite der Linie 4685,309[2]) ist kleiner als die der Serienlinien und stimmt mit derjenigen der übrigen gemessenen Bandenlinien überein.

Aus allen diesen Gründen, sowie aus Nachmessung der von Curtis[3]) untersuchten Heliumbande bei 4650, die im

1) Paschen hat diese Linie mit 4685,307 IA gemessen.
2) Über die Einzelheiten der Breitemessungen vgl. S. 787 ff.
3) A. a. O., Anmerkung 1. S. 758.

dritten Teil dieser Arbeit ausführlicher wiedergegeben ist, ging eindeutig hervor, *daß die in Rede stehende Linie tatsächlich bisher irrtümlich als Bestandteil der Gruppe 4686 angesehen worden ist. Sie ist vielmehr das fünfte Glied eines Zweiges der ausgedehnten Heliumbande bei 4650*, hat also nicht das ionisierte He-Atom, sondern ein He-Molekül zum Träger.[1])

Zur Veranschaulichung dieser Tatsache ist in Fig. 10, Taf. VII in der mittleren Reihe das Gebiet um 4686 bei Funkenerregung, darunter das von dieser Aufnahme erhaltene Photometerbild und in der obersten Reihe[2]) das übergelagerte Bandengebiet in einem größeren Intervall wiedergegeben. *b* bezeichnet die Linien des regelmäßig gebauten Bandenzweiges, deren Intensitätsverhältnisse in der Photometerkurve schon ihre Zusammengehörigkeit kennzeichnen.

Schaltet man demnach die Linie 4685,309 aus dem Gruppenverband von 4686 aus, so fällt zunächst auf, daß das Funkenbild der Gruppe sich, abgesehen von der Linienverbreiterung und kleinen Intensitätsverschiebungen, vom Gleichstrombild nicht mehr merklich unterscheidet. Dies würde dem ursprünglichen Sommerfeldschen Auswahlschema entsprechen.[3])

Es könnte zwar eingewandt werden, daß die bisher übliche Deutung des Linienbildes aufrecht erhalten werden könne, wenn man annähme, daß die als IIIa angesehene Funkenkomponente möglicherweise doch vorhanden und von der Bandenlinie nur überlagert sei. Selbst wenn das der Fall wäre, würde die Linie 4685,309 für alle feineren Messungen ausgeschaltet bleiben; ihre Intensität könnte nach meinen Befunden auch nur äußerst gering sein und würde damit im Gegensatz zu dem stehen, was aus dem Bohr-Kramersschen

1) Herr Präsident Paschen, dem ich die Originalaufnahmen des in Betracht kommenden Gebiets vorlegen durfte, ist in ausführlicher Erörterung dieser Frage meiner Auffassung über die Linie 4685,309 beigetreten.

2) Die oberste Reihe ist leider nicht im genau gleichen Größenmaßstab, wie die beiden unteren. Sie ist so gelegt, daß die Linie 4689 in allen drei Bildern übereinandersteht; die äußeren Bandenlinien weisen beiderseitig um kleine Beträge nach außen, lassen sich aber zu den entsprechenden Linien der unteren beiden Reihen leicht zuordnen.

3) Vgl. nächste Anmerkung.

Auswahlprinzip zu erwarten wäre. Schließlich macht noch ein weiteres Bedenken die obige Annahme zweifelhaft:

Nach dem genannten Auswahlprinzip sollen im Funkenbild nicht nur die Komponenten IIIa, b, sondern auch IIa auftreten, deren zu erwartende Intensität größer ist, als die von IIIa. Die Folge davon müßte eine Verbreiterung des Dublettabstandes Ia—IIb (Gleichstrombild) auf Ia—IIa im Funkenbild sein, theoretisch von 0,102 auf 0,127 ÅE.

Eine solche Verbreiterung tritt in Wirklichkeit nicht auf, vielmehr ist die Aufspaltung des Dubletts im Funken- wie im Gleichstrombild immer zwischen 0,101 und 0,108 ÅE gemessen worden, wobei zu bemerken ist, daß die bekannten physiologischen und photographischen Fehler, die bei Messung so enger Dubletts immer auftreten, nach Möglichkeit berücksichtigt worden sind. Auch ein Anwachsen der Intensität der Linie 4685,709 gegenüber der Linie 4685,812, was sich durch Hinzutreten einer neuen starken Komponente im Funkenbild zum mindesten zeigen müßte, ist nicht beobachtet; im Gegenteil hat Paschen die kurzwelligere Komponente im Funkenbild relativ schwächer gefunden als im Gleichstrombild.

Diese Tatsachen sprechen eindeutig gegen das Bohr-Kramerssche Auswahlprinzip, das nach Fortfall der Linie 4685,309 zum mindesten für diese Gruppe entbehrlich wird.

Wie Janicki und Lau im Anschluß an meine Feststellung, daß die Linie 4685,309 der Feinstruktur von 4686 nicht angehört, neuerdings[1]) gezeigt haben, ist die alte Quantenregel Sommerfelds besser als das Auswahlprinzip von Bohr-Kramers geeignet, die Feinstrukturen wiederzugeben. Es ergeben sich dann offenbar zwei Möglichkeiten der Deutung des verbleibenden Linienbildes: Entweder der Verzicht auf jedes Auswahlprinzip, oder die Rückkehr zum ursprünglichen Sommerfeldschen Auswahlschema.

Im ersteren Fall müßte man die tatsächlich vorhandenen Linien neu auf alle theoretisch möglichen Komponenten verteilen. Die theoretische Linie IIIa würde damit nach innen rücken (Fig. 11), und zwar auf die bisher als IIIc angesprochene Linie 4685,395. (Im Funkenbild ist diese Linie wegen der

1) L. Janicki und E. Lau, Zeitschr. f. Physik 35. S. 1. 1925.

Nachbarschaft der Bandenlinie aus oben erwähnten photographischen Gründen wahrscheinlich etwas verschoben und darum um einen kleinen Betrag langwelliger gemessen worden.) Gleichzeitig würde die theoretische Linie IIa auf die bisher mit IIb bezeichnete Linie 4685,709 fallen.

Die drei Hauptlinien

	Diff.
4685,813	
	0,104
4685,709	
	0,314
4685,395	

hätten damit wieder genau das von Sommerfeld geforderte charakteristische Abstandsverhältnis 1:3, nur gegen die bis-

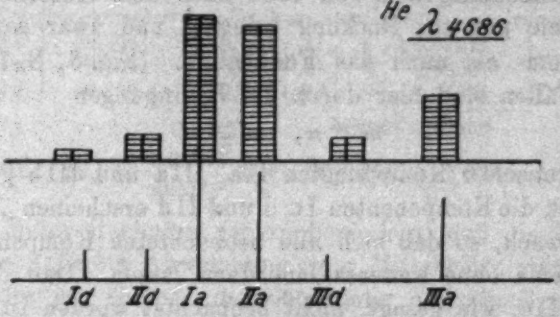


Fig. 11

herige Deutung in verkleinertem Gesamtmaßstab. Würde man in derselben Weise wie Paschen aus diesen Abständen auf $\Delta\nu_H$ zurückrechnen, so ergäbe sich:

	$\Delta\lambda$ ÅE. beob.	Entspricht $\Delta\lambda_\infty$	Daraus $\Delta\lambda_\infty$
Ia—IIIa	0,418	4 × 1,5802	0,0661
IIa—IIIa	0,314	3 × 1,5802	0,0662
			0,0662

$$\Delta\nu_H = \frac{0{,}0662}{4687^2{,}0}\,10^8 = 0{,}301\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Dieser Wert stimmt einerseits gut mit den an H_α gemessenen neueren Werten überein[1]), ist aber andererseits gegenüber dem Grenzwert, dem die höheren Glieder der Balmerserie zuzustreben scheinen, etwas zu klein.

1) Vgl. S. 763, Anmerkung 5.

Es muß auch betont werden, daß man bei dieser Art der Zuordnung, die für die drei Hauptlinien etwas Bestechendes hat, mit den Unterkomponenten Id, IId und IIId in gewisse Schwierigkeiten gerät. Sie lassen sich hier nicht in der gewohnten Weise einfügen, sondern bilden dann anscheinend unter sich nur wieder ein Nebentriplett mit dem gleichen Abstandsverhältnis 1 : 3, ohne daß es möglich wäre, die engere zahlenmäßige Beziehung zum Haupttriplett herzustellen.

Die zweite Möglichkeit der Zuordnung bestände nach Janicki und Lau[1]) darin, zu der *ursprünglichen* Sommerfeldschen Auffassung zurückzukehren. Mit dieser läßt sich das experimentelle Bild von 4686 nach dem Ausscheiden der Bandenlinie gut zur Deckung bringen, und zwar sowohl das Gleichstrom- als auch das Funkenbild. (Fig. 8, S. 774.) In beiden Fällen sind hier durch die Bedingungen

$$m \geqq n, \quad m' \geqq n'$$

die theoretischen Komponenten IIa, IIIa und IIIb ganz ausgeschaltet, die Komponenten Ic, d und IId erscheinen „bedingt", d. h. schwach, so daß sich alle beobachteten Komponenten in dies Schema ohne weiteres einordnen lassen. Daß die Komponente IIc, wie gesagt, nicht beobachtet worden ist, obwohl sie nach dieser Auffassung erscheinen sollte, hat nichts Auffallendes, da die benachbarten Linien nur eine Aufspaltung von 0,1 ÅE. haben, zwischen denen eine weitere Linie getrennt zu sehen nur mit noch wesentlich größerer Dispersion, als bisher angewandt, möglich wäre.

Die beobachteten Intensitäten der einzelnen Linien zeigen allerdings Abweichungen gegenüber dem theoretischen Schema. Paschen hat im Gleichstrombild die Helligkeit der Linie 4685,812 kleiner gemessen, als die der Linie 4685,709, während das Intensitätsverhältnis dieser beiden Hauptlinien im Funkenbild nach seinen Beobachtungen umgekehrt ist. Ich habe diese Abstufungen nicht beobachten können, sondern in beiden Fällen fast völlige Gleichheit der beiden Komponenten gefunden. (Vgl. die Kurvenbilder 3, 6 und 7, Tafel V und VI). Ob dies auf von den Paschenschen abweichende Erzeugungsbedingungen zurückzuführen ist, habe ich nicht feststellen können.

1) Vgl. S. 778 Anm.

Beide Befunde sind in jedem Fall nach der Sommerfeldschen Theorie unerwartet, da die Linie 4685,812, wenn sie als Ia, b richtig gedeutet ist, merklich stärker sein sollte, als die Linie 4685,709, die nur die Komponente IIb enthält. Es bleiben also auch da Schwierigkeiten, die nicht geklärt sind.

Nimmt man trotzdem diese Deutung einstweilen als richtig an, so bleiben für die Berechnung von $\Delta\nu_H$ folgende Komponentenabstände möglich:

Funken- und Gleichstrombild (beste Mittelwerte)

	$\Delta\lambda$ ÅE. beob.	Entspricht	Daraus $\Delta\lambda_\omega$ ÅE.	Gewicht
IIIc—IIb	0,306	$4{,}074 \cdot \Delta\lambda_\omega$	0,07511	3
IIIc— Ia	0,409	$5{,}321 \cdot \Delta\lambda_\omega$	0,07687	3
IIId—IId	0,360	$4{,}741 \cdot \Delta\lambda_\omega$	0,07594	1
			Mittel: 0,07598	

$$\text{Daraus } \Delta\nu_H = \frac{0{,}07598}{4687^2{,}0}\,10^8 = 0{,}3459 \pm 0{,}005 \text{ cm}^{-1}.$$

Zu dieser Rechnung ist zu bemerken, daß die Fehlerangabe (die äußerste Abweichung vom Mittelwert) ziemlich bedeutungslos ist, solange die Zuordnung der einzelnen Linien nicht ganz einwandfrei festliegt. Bei Annahme der oben benutzten Zuordnung, die bis auf Ausschaltung der Bandenlinie und der von mir nicht sicher beobachteten theoretischen Linie Id mit der von Paschen angewandten identisch ist, ergibt sich jedenfalls schon ein $\Delta\nu_H$-Wert, der um 5 Proz. kleiner ist, als der von Paschen errechnete. Es zeigt sich, das dieser größere Wert nur durch die Einbeziehung der inzwischen als Bandenlinie erkannten Linie 4685,307 entstanden war.

Es kann nicht Aufgabe dieser Experimentalarbeit sein, zu den erwähnten verschiedenen theoretischen Deutungsmöglichkeiten dieser Liniengruppe und der Frage der beiden Auswahlprinzipien entscheidend Stellung zu nehmen. Wie gezeigt wurde, ergeben sich jedem Deutungsversuch gewisse, bisher nicht behobene Schwierigkeiten.[1])

1) Nach Abschluß dieser Untersuchung, über deren Hauptergebnisse Herr E. Gehrcke auf dem Danziger Physikertage (Phys. Zeitschr. 26. S. 675. 1925) im September 1925 berichtet hatte, erschien eine Arbeit von Goudsmit und Uhlenbeck, Physica 5. S. 266. 1925, sowie eine

5. Vergleich mit der Liniengruppe 3203

Bei der Gruppe 3203 sind die Feinstrukturen, wie an früherer Stelle gesagt wurde, weniger genau definiert, als bei der vorhergehenden Gruppe.

Die Formel

$$\nu = 4 N_{\mathrm{H}_\infty} \left\{ \frac{1}{(n+n')^2} - \frac{1}{(m+m')^2} \right\}$$

liefert hier für $n + n' = 3$ und $m + m' = 5$ aus dem konstanten Term wieder ein Triplett mit den Abstandsverhältnissen 1 : 3, und aus dem variablen Term je ein Quintett mit den

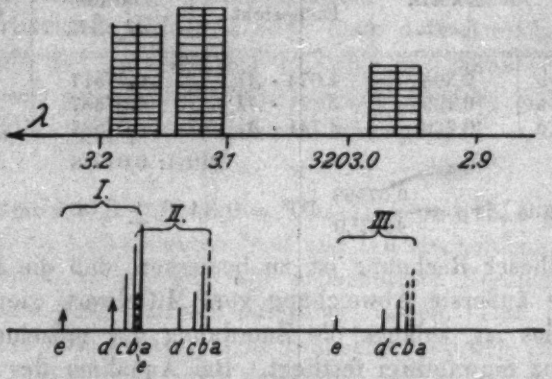


Fig. 12. Gleichstrombild λ 3203

Abstanden 3 : 5 : 10 : 30. Der Umfang der Quintette ist schon so klein, daß eine Überlagerung nur noch bei der schwachen theoretischen Komponente IIe (untere Reihe der Fig. 12) stattfindet, die zwischen den starken Komponenten Ia und Ib liegen müßte und daher für die Deutung des Gesamtbildes belanglos ist.

Für den Vergleich mit dieser theoretischen Struktur kommt bei 3203 nur das Gleichstrombild in Frage, da im Funkenbild die Verwaschenheit der Linien jede feinere Aufspaltung

---

Untersuchung von Sommerfeld und Unsöld, Ztschr. f. Physik 36. S. 259. 1926. Die Spektren von Wasserstoff und Helium werden hier, unter Verlassen des früheren Standpunktes, nach dem Schema der Alkalien aufgefaßt, wodurch das ursprüngliche Bohr-Kramerssche Auswahlprinzip Abänderungen erfährt. Es scheinen mir jedoch auch bei Annahme der neuen Sommerfeld-Unsöldschen Auffassung Schwierigkeiten für die Deutung des Linienbildes 4686, besonders für die Intensitätsverhältnisse, bestehen zu bleiben.

ausschließt. Paschen hat im Gleichstrombilde 5 Linien gefunden; mir war es nur möglich, die drei in Tab. 3, S. 772 genannten Hauptlinien zu erhalten.

Würde man, wie bei der Diskussion der vorhergehenden Gruppe, von jedem Auswahlprinzip absehen und das Haupttriplett als mit den drei a-Komponenten identisch ansehen, so würde man mit dem S. 779 erhaltenen $\Delta\nu_H$-Wert zu theoretischen Aufspaltungen

$$\Delta\lambda_1 = 0{,}049 \quad \text{und} \quad \Delta\lambda_2 = 0{,}147$$

kommen, die also gegenüber den beobachteten etwas zu klein sind.

Nimmt man dagegen wieder die Sommerfeldschen Auswahlbedingungen zu Hilfe, so würde nach Fig. 12 die Zuordnung der Linien folgendermaßen erfolgen müssen:

3203,169	entspricht:	Ia, b, (c)
3,118	„	IIb, c
2,961	„	IIIc, (d)

Die theoretischen Abstände werden in diesem Fall, bei Annahme des S. 781 berechneten $\Delta\nu_H$-Wertes:

$$\Delta\nu_H = 0{,}3459 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta\lambda_\omega = 0{,}03551 \text{ ÅE.}$$

			beobachtet
Ia, b— IIb, c	$= 1{,}4778\,\Delta\lambda_\omega$	$= 0{,}053$ ÅE.	0,051
IIb, c—IIIc	$= 4{,}5700\,\Delta\lambda_\omega$	$= 0{,}162$ ÅE.	0,157

Selbst mit dem kleineren $\Delta\nu_H$-Wert würden also die theoretischen Linienabstände noch um einen geringen Betrag größer ausfallen als die beobachteten; dies stimmt genau mit dem überein, was sich bereits aus den früheren Paschenschen Messungen ergeben hatte. Die Abweichungen zwischen theoretischen und experimentall gefundenen Linienabständen liegen aber bei Annahme des kleineren $\Delta\nu_H$-Wertes bereits unmittelbar an der Fehlergrenze.

Ich lege den Messungen an dieser Liniengruppe, die bei der Winzigkeit des Objekts naturgemäß von geringerer Genauigkeit sind, keine besondere Beweiskraft bei. Immerhin zeigen sie doch, daß die Folgerungen, die an das Linienbild von 4686 geknüpft worden sind, sich im wesentlichen auch auf diese Gruppe übertragen lassen.

Nach dem Bohr-Kramersschen Auswahlprinzip waren im Linienbilde von 3203 die Komponenten Ie und IIIe, die

Paschen beobachtet hat, unerklärlich. Greift man dagegen, wie es oben geschehen ist, auf das ursprüngliche Sommerfeldsche Schema zurück, so fügen sich diese Linien gut in das theoretische Bild. Die Intensitätsverhältnisse sind allerdings auch hier noch ungeklärt. —

Zusammenfassend kann über die Beobachtungen an den Feinstrukturen folgendes gesagt werden:

1. Die bisher als Bestandteil der Seriengruppe 4686 angesehene Linie 4685,309 gehört dem Gruppenverband nicht an, sondern ist ein Glied einer übergelagerten Heliumbande.

2. Nach Fortnahme dieser Linie unterscheiden sich Gleichstrom- und Funkenbild der Gruppe nur noch durch Linienbreite und Abstufung der Intensitäten, nicht mehr durch Anzahl der Komponenten.

3. Das Bohr-Kramerssche Auswahlprinzip scheint nicht verwirklicht. Trotz gewisser Abweichungen in den zu erwartenden Intensitäten ist das experimentell erhaltene Linienbild noch am besten mit dem ursprünglichen Sommerfeldschen Feinstrukturschema in Übereinstimmung zu bringen.

4. Der hiernach errechnete theoretische Wert von $\Delta\nu_H$ ist 0,3459 cm^{-1}, also kleiner als der von Paschen gemessene.

5. Auch die Beobachtungen an der Liniengruppe 3203 lassen sich mit dem kleineren $\Delta\nu_H$-Wert besser zur Deckung bringen, als mit dem größeren.

III. Untersuchungen am Bandenspektrum des Heliums

Die Klärung des Funkenbildes von 4686 war, wie oben erwähnt, nur möglich durch nähere Untersuchung der übergelagerten Bande. Da das Funkenbild stets auch die Bandenlinien enthielt, so mußte versucht werden, das Bandenspektrum möglichst unter Voraussetzungen zu erzeugen, bei denen die Serienlinien zurücktraten, um dann aus dem Verhalten der Linie 4685,309 auf ihre Zugehörigkeit schließen zu können. Curtis hat die genannte Bande bei 4650 in großer Dispersion aufgelöst[1]), und ebenso wie die anderen Banden dieses Spektrums in drei Zweige geordnet. Vom *P*-Zweig dieser Bande hat er 12 Glieder gemessen; für das fünfte Glied fand er die Wellenlänge 4685,308.

1) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. 103. S. 315. 1923.

Es war also zu untersuchen, ob die bis dahin als Serienkomponete angesprochene Linie mit der von Curtis gemessenen Bandenlinie identisch war, und an den Intensitätsverhältnissen der verschiedenen Bandenlinien untereinander war die Möglichkeit der Überlagerung mehrerer Linien an dieser Stelle nachzuprüfen. Gleichzeitig war, um die Lage der Bandenlinie mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, die Gültigkeit der Formelkoeffizienten, mit denen Curtis den Bandenzweig berechnet hatte, näher zu untersuchen, da sich zeigte, daß bei Curtis die höheren Glieder des Zweiges in den gemessenen Wellenlängen von den errechneten stark abwichen.

So hatte ich Gelegenheit, mich auch sonst eingehender mit dem Bandenspektrum zu beschäftigen und insbesondere Versuche zu machen, allgemein aus den Breiten der Linien dieses Spektrums im Verhältnis zu den Breiten der Serienlinien weiteren Aufschluß über den vermutlichen Träger des Bandenspektrums zu erhalten.

1. Versuchsanordnungen

a) Lichtquellen

Zum ersten Vergleich und zur Identifizierung der in den bisher benuzten Röhren erhaltenen Bandenlinien mit dem von Goldstein beschriebenen Spektrum wurde eine vorhandene, von Goldstein selbst gefertigte Röhre benutzt.[1]) Da diese Röhre jedoch für Aufnahmen am großen Gitter zu lichtschwach, außerdem für eingehendere Versuche zu wertvoll war, so wurde eine gleiche Röhre von größeren Ausmaßen gebaut, deren Mittelteil aus einem Glasrohr von 8 mm Innendurchmesser und 35 cm Länge bestand und in Längsdurchsicht benutzt wurde. Versuche mit engen Kapillarröhren mit Außenelektroden, die mit Funkeninduktor betrieben wurden, wurden wieder aufgegeben, da die Kapillaren überwiegend nur ein sehr reines Serienspektrum emittierten, die Bandenlinien aber stark unterdrückten. Auch Versuche mit innen versilberten Rohren hatten keine weiteren Ergebnisse; in Übereinstimmung mit den

1) Diese Röhre hatte die von Goldstein, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 15. S. 402. 1913 beschriebene Form und wurde mir von Herrn Prof. Gehrcke aus dessen Besitz zur Verfügung gestellt.

Befunden von Janicki und Lau[1]) ergab sich, daß die Entstehung des Bandenspektrums beim Helium im Gegensatz zum Viellinienspektrum des Wasserstoffs durch eine Silberschicht im Innern der Röhre nicht merklich gefördert wird.

Die beschriebene Röhre dagegen erwies sich als günstig. Sie wurde mit Helium von 0,5 bis 5 cm Druck gefüllt und zeigte bei Betrieb mit Kapazität und Funkenstrecke ein sehr helles Bandenspektrum. Die Helligkeit der Serienlinien nahm mit steigendem Druck und wachsender Stromdichte gegenüber den Bandenlinien stetig ab, doch wurde auch bei 5 cm Druck und 20000 cm Kapazität die Serienlinie 4686 noch deutlich erhalten. Bei den meisten photographischen Aufnahmen wurde der Druck auf etwa 3 cm gehalten; ein an die Röhre angeschmolzener Vorratskolben sorgte für Druckkonstanz auch bei länger dauernden Expositionen.

Die Röhre wurde, wie die früheren, mit dem Sekundärstrom eines Transformators betrieben, der an der 120-Voltwechselstromleitung der Zentrale lag. Als Kapazitäten wurden die schon früher verwandten Glimmerkondensatoren von 10000 bis 20000 cm benutzt.

b) Funkenstrecke

Da der Leuchtzustand der Röhre sehr abhängig von der Länge der Funkenstrecke war, so mußte Vorsorge getroffen werden, diese auch bei tagelangem Betrieb konstant zu halten. Ich konstruierte zu diesem Zweck eine rotierende Funkenstrecke, die aus zwei umlaufenden Messingscheiben gebaut wurde. Diese Scheiben wurden mit den Rändern gegeneinander auf Hartgummisockeln gelagert, von denen der eine festlag, während der andere durch eine Feinstellschraube auf dem Grundbrett in einer Schiene beweglich war. Beide Scheibenelektroden waren durch Schnurantrieb miteinander verbunden und wurden durch einen kleinen Elektromotor in Rotation gehalten, so daß sich die Zerstäubung der Scheiben bei Funkenübergang gleichmäßig auf beide Scheibenperipherien verteilte. Die Gesamtlänge des Funkens variierte daher auch bei langdauernden Aufnahmen nur unmerklich; es wurde verhindert, daß der Funke durch punktförmigen Abbrand der Elektroden

1) L. Janicki und E. Lau, Ann. d. Phys. 71. S. 562. 1923.

abriß oder die Funkenstrecke durch die abstäubenden Metallteile geschlossen wurde.

In dieser Anordnung wurde die Röhre zunächst am kleinen 1-m-Gitter, danach am großen Gitter in erster und zweiter Ordnung photographiert.

2. Interferenzaufnahmen des Bandenspektrums und Messung der Linienbreiten

Fig. 13, Taf. VII zeigt in der obersten Reihe (a) eine Übersichtsaufnahme des Bandenspektrums, wie es am kleinen Gitter auf blauempfindlichem Film erhalten wurde. Der Ausschnitt reicht vom Violett der zweiten bis zum Blau der dritten Ordnung. Da das Spektrum sehr lichtstark war, konnte der Versuch gemacht werden, das Gitter mit einer planparallelen Platte zu kreuzen und auf die Weise Interferenzbilder der einzelnen Linien zu erhalten. Mit einer Lummer-Gehrcke-Platte der Reichsanstalt von 4,624$_7$ mm Dicke konnten in der positiven Säule die Interferenzen schon okular deutlich gesehen und in ein- bis zweitägigen Aufnahmen auch bei engerem Spalt photographiert werden; das negative Glimmlicht in der Kathode und in ihrer Umgebung zeigte dagegen keine klaren Interferenzen.

In den unteren beiden Reihen der Fig. 13, Taf. VII (b und c) sind derartige Interferenzaufnahmen des obigen Spektrums mit breitem und engerem Spalt wiedergegeben. Geringe in der Röhre vorhandene Wasserstoffreste ließen die ersten Glieder der Balmerserie mit erscheinen, doch ergaben diese Linien wegen ihrer starken Verbreiterung keine erkennbaren Interferenzen mehr. Erwähnenswert ist an dieser Stelle noch, daß die Röhre von den Balmerlinien fast nur H_β, H_γ, und sehr schwach H_δ zeigte, während H_α nahezu völlig unterdrückt war.

Von einer größeren Anzahl so mit Interferenzstreifen erhaltener Linien, und zwar sowohl Serien- wie Bandenlinien, wurden nunmehr wieder Photometerkurven des Hamburger Registrierphotometers aufgenommen und ausgemessen. Die Auswertung geschah in folgender Weise:

Da zunächst über die Linearität der Photometerkurven mit den Intensitäten nichts bekannt war, eine Festlegung der Schwärzungscharakteristik für jeden einzelnen Fall, etwa mittels

genauer Intensitätsmarken, sehr umständlich erschien und keine wesentlich größere Genauigkeit erwarten ließ, so wurden aus den verschiedenen Kurven diejenigen Teile herausgesucht, in denen sich die aufeinander folgenden Maxima und Minima je durch eine Gerade verbinden ließen (Fig. 14, Taf. VI). Wenn diese Verbindungslinien sich in der Null-Linie der Schwärzungskurve schnitten, so konnte dieser Teil der Kurve ohne beträchtlichen Fehler als linear angesehen werden, so daß sich aus ihm die Intensitätsverteilung direkt ablesen ließ.

Da viele der erhaltenen Photometerbilder diese Bedingung erfüllten, war es also möglich, unmittelbar die Intensitätsverteilungen der einzelnen Linienbilder graphisch zu konstruieren und deren Halbbreiten zunächst im Verhältnis zum Abstand zweier aufeinander folgender Maxima zu messen.

Aus den Konstanten der benutzten Lummer-Gehrcke-Platte, die an der Reichsanstalt neu bestimmt worden waren[1]), konnten dann die Halbbreiten auf ÅE. umgerechnet werden:

Die Dicke der Platte betrug

$$d = 4{,}6247 \text{ mm};$$

für den Brechungsexponenten wurde die Gleichung

$$n = 1{,}491524_6 + \frac{73{,}8125_2}{\lambda - 1655{,}96}$$

benutzt. Als Abstand zweier Maxima ergab sich dann

$$\Delta\lambda_{max} = \frac{\lambda^2\sqrt{n^2-1}}{2d\left(n^2 - 1 - n\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)}$$

So ergaben sich für die Halbbreiten von 4 Serienlinien und 5 Bandenlinien, die zur Messung herangezogen wurden, folgende Werte:

Serienlinien	Halbbreiten	Bandenlinien	Halbbreiten
λ 5015	0,166 ÅE.	λ 4685	0,143 ÅE.
λ 4713	0,163 „	λ 4676	0,146 „
λ 4121	0,162 „	λ 4651	0,141 „
λ 3964	0,165 „	λ 4642	0,136 „
		λ 4633	0,142 „
	Mittel: 0,164 ÅE.		Mittel: 0,142 ÅE.

1) L. Janicki und E. Lau, Zeitschr. f. Physik 35. S. 1. 1925.

Die etwas größeren Abweichungen der Einzelmessungen bei den Bandenlinien erklären sich dadurch, daß diese stellenweise so eng beieinander lagen, daß gelegentlich Überlagerungen mehrerer Linien und damit Verzerrungen der Interferenzkurven vorkamen.

In den oben gemessenen Breiten sind noch die durch die Apparatur selbst hervorgerufenen Linienbreiten enthalten. Um diese Fehler zu eliminieren und die reinen, durch Dopplereffekt bedingten Linienbreiten zu erhalten, wurden bekannte Quecksilberlinien in der gleichen Anordnung aufgenommen und deren Breiten in derselben Weise gemessen. Die Dopplerverbreiterung dieser Linien kann vernachlässigt werden und liefert direkt die durch die Apparatanordnung gegebene Breite.

Gemessen wurde als Breite der Quecksilberlinien

$$B_q = 0{,}061 \text{ ÅE.}$$

Nach Abzug dieses Betrages von den obigen Linienbreiten blieb als reine Dopplerbreite:

Für die Serienlinien $B_s = 0{,}103$ ÅE.
Für die Bandenlinien $B_b = 0{,}081$ ÅE.

Das Verhältnis dieser Zahlen ist

$$B_s : B_b = 1{,}27 : 1 .$$

Die Tatsache, daß *alle* Bandenlinien schmaler gemessen wurden, als die Serienlinien, spricht ähnlich wie die von Curtis durchgeführten Bestimmungen der Trägheitsmomente dafür, daß das He-Atom als Träger des Bandenspektrums unwahrscheinlich ist. Es kommt nur ein mehratomiges He-Molekül in Frage, und zwar liegt der gemessene Wert am nächsten dem für He_2, dessen Linienbreiten sich zu denen der Serienlinien verhalten sollten wie $1 : \sqrt{2} = 1 : 1{,}414$. Ein höheratomiges Molekül, etwa He_3, scheint nach den erhaltenen Linienbreiten weniger wahrscheinlich, da $1 : \sqrt{3} = 1 : 1{,}732$ bereits beträchtlich größer ist, als der gemessene Wert. Daß der gefundene Breitenunterschied auch mit dem für He_2 zu erwartenden nicht genau übereinstimmt, sondern etwas kleiner gemessen wurde, hat seinen Grund vielleicht darin, daß die Emission des Bandenspektrums möglicherweise gegenüber dem

Serienspektrum phasenversetzt ist und dadurch in ein anderes Temperaturgebiet des emittierenden Gases fällt.

3. Wellenlängenmessungen an Bandenlinien und Vergleich mit Curtisschen Formelkoeffizienten

Wie im Beginn dieses Abschnitts (S. 784/785) gesagt wurde, war es von besonderer Wichtigkeit, die Identität der von Paschen im Funkenbild von 4686 gemessenen Linie 4685,307 mit der Bandenlinie 4685,309 nachzuweisen; es war also eine Durchmessung der Bandenlinien mit der Genauigkeit erforderlich, die Paschen als Fehlergrenzen seiner Messungen angegeben hatte.

Hier ergaben sich insofern gewisse Schwierigkeiten, als das zu messende Bandengebiet sehr viel ausgedehnter war, als der schmale Bereich der Seriengruppe 4686. Gittergeister, wie Paschen sie zu seinen Wellenlängenmessungen verwendet hatte, wurden bei dem von mir benutzten Gitter nur gelegentlich bei starker Überexposition erhalten. Die in Rede stehende Bande erstreckt sich von λ 4627 bis λ 4787, also über 160 ÅE., so daß, um beträchtlichere Fehler auszuschließen, eine größere Zahl einwandfreier Normalen erforderlich war.

Es war daher nötig, zunächst einen Eisenbogen als Vergleichsspektrum heranzuziehen. Da ein solcher aber aus den auf S. 772 erörterten Gründen[1]) mit starken Fehlern und Verschiebungen behaftet ist, wurde zur Korrektion folgender Weg eingeschlagen:

Die Eisennormalen wurden nur als Skala für den *Gang* der Dispersion benutzt, und in dieser Skala interferometrisch gut bekannte Linien des Heliumspektrums gemessen. Im gegebenen Fall wurden die Messungen an die Heliumdoppellinien

4713,373 — 4713,143 und
4471,681 — 4471,479,

ferner an die Einfachlinie

4921,930 und H_β 4861,326

1) T. R. Merton und D. N. Harrison: On Errors arising in the Measurement of Unsymetrical Lines, Proc. Roy. Soc. London (A) 101. S. 481—484. 1922. Nr. 712.

angeschlossen. Innerhalb derselben Aufnahme ergab sich dann an diesen Stellen bis auf 0,002 ÅE. die gleiche Korrektion für die Eisenlinien, und zwischen den so korrigierten Eisenlinien konnten die Heliumbandenlinien gut interpoliert werden.

Die Fehler der auf diese Weise erhaltenen Wellenlängen dürften 0,005 ÅE. nicht überschreiten. Dieselbe Fehlergrenze hat Curtis[1]) für seine in diesem Gebiet vorgenommenen Messungen angegeben.

Für den *P*-Zweig der Bande bei 4650 wurden auf diese Weise folgende Wellenlängen erhalten:

Tabelle 4

P-Zweig der Bande 4650

m	$\lambda_{beob.}$	Curtis	m	$\lambda_{beob.}$	Curtis
1	—	—	7	4706,815	+ 2
2	4658,792	− 4	8	18,603	+ 5
3	66,832	+ 1	9	31,042	− 22
4	75,675	− 2	10	44,083	+ 9
5	85,309	− 1	11	57,671	− 63
6	95,699	+ 2	12	71,770	− 87
			13	86,316	—

In der letzten Spalte der Tab. 4 sind die Abweichungen von den Curtisschen Messungen in Einheiten der letzten Dezimale angegeben. Es fällt auf, daß die Übereinstimmung mit den Curtisschen Messungen bis zum 8. Gliede eine recht gute ist, daß aber von da an starke Abweichungen auftreten, die weit über die Fehlergrenzen hinausgehen.

Curtis hat, wie für fast alle Banden dieses Gebiets, auch für die vorliegende die Koeffizienten einer Bandenformel berechnet; die nach dieser Formel berechneten Bandenglieder sind mit den beobachteten ebenfalls bis zum 8. Gliede in guter Übereinstimmung, während die höheren Glieder Abweichungen in demselben Sinne wie oben zeigen. Die Differenzen zwischen den beobachteten und den mit seinen Formelkoeffizienten berechneten Schwingungszahlen sind bei Curtis:

1) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. 103. S. 315. 1923.

m	$\Delta\nu$ in 0,01 cm^{-1}	m	$\Delta\nu$ in 0,01 cm^{-1}
1	–	6	0
2	+ 1	7	– 3
3	– 2	8	+ 1
4	0	9	+ 23
5	+ 2	10	+ 32

Die weiteren Glieder jenseits $m = 10$, die Curtis nicht mehr aufführt, würden sich von der Formel noch weiter entfernen, aber bereits die Glieder $m = 9$ und $m = 10$ liegen weit außerhalb der angegebenen Fehlergrenze.

Solche aus der Bandenformel herausfallenden Linien bezeichnet Curtis als „gestörte Linien". Da er derartige Störungen an anderen Banden teilweise von solcher Größenordnung gefunden hat, daß ihr tatsächliches Vorhandensein nicht in Zweifel gezogen werden kann, ist immerhin mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch hier beträchtliche Linienverschiebungen vorliegen.

Da andererseits im vorliegenden Fall die Abweichungen von der von Curtis gegebenen Formel gerade an der Stelle einsetzen, wo meine Wellenlängenmessungen sich von den Curtisschen entfernen, habe ich versucht, mit den von mir gemessenen Werten neue Koeffizienten zu berechnen, die auch die höheren Bandenglieder umfassen sollten. Mit einer Fehlerrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate kam ich dabei zu folgenden Zahlen:

Koeffizienten von		Curtis
m^0	+ 21 520,60	+ 0,63
m^1	– 26,746	– 0,438
m^2	– 2,16057	+ 0,09022
m^3	+ 0,035983	– 0,00566

Die letzte Spalte dieser Zusammenstellung gibt die Abweichung von den Curtisschen Koeffizienten an.

Berechnet man mit den obigen Koeffizienten nach einer Formel

$$\nu = A + Bm + Cm^2 + Dm^3$$

für $m = 1, 2, 3 \ldots$ die zugehörigen ν-Werte und vergleicht

sie mit denjenigen, die sich aus den beobachteten Wellenlängen ergeben, so erhält man folgende Gegenüberstellung:

Tabelle 5

m	λ vak. aus Beob.	ν vak.	ν berechnet nach Formel. Abweichung der letzten Dezimale
1	—	—	—
2	4660,092	21 458,80	− 4
3	68,134	421,84	+ 5
4	76,980	381,32	+ 3
5	86,616	337,36	− 1
6	97,009	290,14	− 3
7	4708,128	239,86	− 1
8	19,919	186,60	− 1
9	32,361	131,10	+ 1
10	45,405	073,02	+ 4
11	58,997	012,83	+ 2
12	73,100	20 950,74	− 4
13	87,649	887,08	(− 27)

Es zeigt sich also, daß die von mir erhaltenen Beobachtungswerte sich mit den oben angegebenen Koeffizienten bis zum 12. Glied des Bandenzweiges gut in die Bandenformel einfügen lassen, daß nur das letzte beobachtete Glied eine größere Abweichung erkennen läßt. Dieses Glied wurde wie bei Curtis als gestört angesehen und bei der Berechnung außer Betracht gelassen. Ob bei den Messungen von Curtis die Linien vom 9. Gliede an tatsächlich so beträchtliche Störungsverschiebungen erlitten haben, oder ob dort Meßfehler vorlagen, konnte hier nicht entschieden werden; die Curtisschen Berechnungen für die Trägheitsmomente werden durch diese kleinen Abweichungen in keinem Fall berührt.

Nach obiger Aufstellung läßt sich jedenfalls der ganze Bandenzweig, soweit er beobachtet werden konnte, mit Ausnahme des letzten Gliedes formelmäßig darstellen. Es muß zugegeben werden, daß die Deckung der beobachteten Werte mit den Formelwerten in der Mitte des Bandenzweiges am besten ist und nach den beiden Enden hin etwas schlechter wird, was darauf hindeutet, daß auch die hier verwendete Form der Gleichung erst eine Näherung darstellt, die noch verbesserungsbedürftig bleibt. Aber auch an den Bandenenden bleiben die Abweichungen in unmittelbarer Nähe der angegebenen Fehlergrenzen.

Für die fünfte Linie des Bandenzweiges, die hier wegen ihrer Überlagerung mit der Serienlinie 4686 besonders interessiert, ist die Abweichung des errechneten Wertes vom beobachteten äußerst gering. In ÅE. ausgedrückt würde sie 0,002 betragen. Wenn man angesichts der Regelmäßigkeit der Bande die Gesamtheit der Messungen an den Nachbarlinien als Kontrollmessungen für die Linie 4685,309 auffaßt, so kann also auch aus der Bandenformel gefolgert werden, daß der Meßfehler dieser Linie den Betrag von 0,002 ÅE. nicht überschreitet.

Die in Tab. 1 und 2 (S. 768 und 771) für die Seriengruppe 4686 angegebenen Wellenlängen sind, wie dort erwähnt wurde, zunächst an die Heliumdoppellinie 4713, dann aber vorwiegend an die Messungen der Bandenlinien dieses Zweiges angeschlossen worden. Die Interpolation zwischen mehreren Bandenlinien gab immer wieder hinreichende Kontrolle über die Größe der möglichen Fehler.

4. Messungen an weiteren Bandenzweigen

Das Bandengebiet zwischen λ 4600 und λ 4750 (Fig. 10, Taf. VII) zeigte bei stärkerer Exposition noch außerordentlich viele schwache Linien, die bisher noch nicht eingeordnet worden sind. Gezählt wurden in diesem Intervall über 140 Linien.

In der Nachbarschaft des *P*-Zweiges fand ich eine neue schächere, aber regelmäßig gebaute Bande, für deren Glieder sich folgende Wellenlängen ergaben:

λ Luft
4692,522
4701,904
12,086
22,778
34,206
46,236

Diese Wellenlängen wurden ebenso wie auch die der weiter unten erwähnten Bandenzweige in derselben Weise gemessen, wie die der auf S. 791 aufgeführten Linien; Interpolation zwischen den dort angegebenen Wellenlängen des P-Zweiges diente als Kontrolle.

Die Intensitäten der hier zusammengestellten Linien nehmen nach größeren Wellenlängen stetig ab; das dritte Glied ist etwas stärker, als die Nachbarglieder erwarten lassen.

Jenseits 4746,236 sind noch sehr schwache Glieder erkennbar, doch war ihre Intensität zu Messungen bereits zu klein.

Es ergab sich, daß die Linienabstände dieser Bande augenscheinlich in Beziehung zu denen des oben untersuchten *P*-Zweiges stehen. Sie lassen sich einigermaßen mit den für den *P*-Zweig berechneten Formelkoeffizienten darstellen, wenn man sie als Zwischenglieder betrachtet und dementsprechend für m die Werte 3,5, 4,5, 5,5 usw. einsetzt. Dies zeigt Tab. 6.

Tabelle 6

m	ν vak. aus Beobachtungswerten	$\nu - 97{,}58$ berechnet	Diff.
1,5	—	—	—
2,5	—	—	—
3,5	21 304,56	21 304,48	+ 0,08
4,5	262,03	262,19	− 0,16
5,5	216,33	216,55	− 0,22
6,5	168,07	167,77	+ 0,30
7,5	116,98	116,07	+ 0,91
8,5	063,46	061,68	+ 1,78

In der zweiten Spalte sind hier die aus den Beobachtungswerten (S. 794) hervorgehenden Schwingungszahlen angegeben, daneben in der folgenden Spalte die Schwingungszahlen, die sich aus den Formelkoeffizienten der Seite 792 beim Einsetzen der vornstehenden m-Werte ergeben. An diesen berechneten Schwingungszahlen ist die Konstante − 97,58 als Korrektion angebracht, die die Verschiebung der beiden Bandenzweige gegeneinander kennzeichnet. Die Differenzen zwischen den auf diese Weise berechneten und den aus Beobachtungen erhaltenen Schwingungszahlen sind in der letzten Spalte angegeben. Sie zeigen zwar einen nicht befriedigenden Gang, doch kann diese Form der Wiedergabe immerhin als Näherung aufgefaßt werden.

Eine weitere, allerdings nur kurze Linienfolge wurde bei λ 4688 gefunden. Ihre Wellenlängen und Schwingungszahlen sind folgende:

Tabelle 7

λ Luft	ν vak.	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
4688,227	21 324,08		
		29,74	
92,519	304,57		5,62
		24,12	
97,839	280,45		4,61
		19,51	
4704,413	250,71		

Eine Formelberechnung für diese Linien erschien angesichts der Kürze der Serie nicht von Wert; sie wurden hauptsächlich darum genau durchgemessen, weil die erste von ihnen ebenfalls in enger Nachbarschaft der Seriengruppe 4686 liegt. Eine Überlagerung mit dem Funkenbild von 4686 kommt hier nicht mehr in Frage. —

In demselben Gebiet liegt noch ein weiteres regelmäßiges Gebilde: Bei λ 4670 wurde eine auch nur aus vier Gliedern bestehende Dublettserie gefunden. Ihre Wellenlängen sowie die zugehörigen Vakuumschwingungszahlen sind in nachstehender Tabelle angegeben.

Tabelle 8

Intens.	λ beob.	ν vak.	Δν der Dubletts	Δν der Einzelglieder
2	4670,703	21 404,08	3,12	
1	71,384	400,96		
2	77,163	374,52	2,21	28,65
1	77,646	372,31		
1	83,588	345,20	1,37	28,48
1	83,888	343,83		
1	89,637	317,66	1,49	27,66
0	89,966	316,17		

Die vorletzte Spalte dieser Tabelle gibt die Differenzen der Schwingungszahlen der einzelnen Dublettlinien untereinander an, die letzte Spalte die Differenzen von einem Dublett zum folgenden.

Das vorletzte Dublett ist also etwas enger, als es nach der Folge der anderen Linien sein sollte, doch sind Verschiebungen dieser Größenordnung von Curtis auch an einfachen Bandenlinien beobachtet worden.

5. Bandengebiet bei λ 4140

Das linienreiche Gebiet zwischen λ 4135 und λ 4210 ist bisher in den Curtisschen Aufstellungen über die Heliumbanden nicht erwähnt worden; bei näherer Untersuchung zeigte sich auch, daß die Linienanordnung in diesem Gebiet eine wesentlich andere ist, als in den anderen Bandengebieten.

Gemessen wurden in diesem Intervall 36 Linien, von denen wenigstens 21 in einigermaßen regelmäßige Reihen ge-

ordnet werden konnten. Jedoch war für diese Einzelzweige kein gemeinsamer Nullpunkt auffindbar, auch scheinen Störungen hier stärker aufzutreten, als in den früher betrachteten Banden.

Die Wellenlängen wurden in ähnlicher Weise wie früher gegen die Eisenlinien

4191,441 4147,677 4118,552

gemessen und mit Hilfe der Heliumlinien

4143,759 und 4120,989—4120,817

korrigiert. So wurden folgende Serien erhalten:

Tabelle 9

Int.	λ Luft	ν vak.	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
1	4134,747	24 178,48		
			19,75	
0—1	38,127	58,73		2,20
			21,95	
1	41,892	36,78		2,25
			24,20	
2	46,001	12,58		
2	4156,168	24 053,87		
			3,92	
3	56,844	049,95		0,66
			4,58	
3	57,636	045,37		0,67
			5,25	
3	58,544	040,12		0,01
			5,26	
3	59,454	034,86		1,56
			6,82	
2	60,635	028,04		1,24
			8,06	
1	62,031	019,98		1,58
			9,64	
0—1	63,703	010,34		
1	4160,225	24 080,41		
			62,81	
1	71,127	23 967,60		+ 3,35
			66,16	
2	82,674	901,44		— 0,59
			65,57	
1	94,179	835,87		+ 6,16
			71,78	
0—1	4206,840	764,14		
1	4163,806	24 009,74		
			67,57	
2	75,558	23 942,17		+ 4,84
			72,41	
2	88,224	869,76		— 3,22
			69,19	
1	4200,400	800,57		

Die erste der hier aufgeführten Liniengruppen liegt getrennt von den übrigen und umschließt die Serienlinie He 4143,759. Die drei anderen Gruppen überlagern sich teilweise; auf eine Linie der dritten Gruppe folgt beispielsweise immer eine Linie der vierten. Die vierte Gruppe wieder schließt sich unmittelbar an die zweite derart, daß deren letztes Glied mit dem ersten Glied der vierten Gruppe nahezu zusammenfällt.

Von einer Formelberechnung für diese Linienfolgen wurde wegen der offensichtlichen Gestörtheit mehrerer Linien Abstand

genommen, da über die möglichen Größen dieser Störungen Näheres bisher nicht bekannt ist. In den ersten Differenzen der Schwingungszahlen erscheint die Regelmäßigkeit der Banden meist noch gut, doch werden die Störungen in den zweiten Differenzen sofort deutlich, wie aus der letzten Spalte obiger Tabelle hervorgeht. Besonders auffällig ist die zweite der oben aufgeführten Banden, die in den ersten Differenzen so regelmäßig erscheint, daß eine irrtümliche Linienzuordnung kaum möglich sein dürfte. Die zweiten Differenzen dagegen sind zunächst konstant, um dann plötzlich für ein Glied Null zu werden und schließlich wieder einen nahezu konstanten, aber größeren Wert zu erreichen.

In den letzten beiden Gruppen ist die Regelmäßigkeit wenig befriedigend; eine andere Zuordnung erschien jedoch nicht möglich.

Ergebnisse

Die Gesamtresultate der in vorstehender Arbeit dargestellten Untersuchung können etwa folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Die Feinstruktur der ersten beiden Glieder der Fowlerserie des Heliums ist erneut mit einem Gitter großer Dispersion untersucht worden. Die erhaltenen Linienbilder ergaben dabei völlige Übereinstimmung mit den früher von Paschen gefundenen; das Funkenbild von He 4686 erwies sich jedoch von einer Heliumbande überlagert, wobei sich zeigte, daß die bisher als Funkenkomponente von 4686 angesprochene Linie 4685,307 ein Bestandteil der Bande ist. Es ergaben sich hieraus Rückschlüsse auf die zur Deutung der Linienbilder benutzten Auswahlprinzipien. Am besten konnte mit dem verbleibenden Linienbilde das ursprüngliche Sommerfeldsche Auswahlschema zur Deckung gebracht werden.

2. Im Anschluß an diese Untersuchung wurde das Gebiet der übergelagerten Banden näher studiert, wobei mittels Interferenzaufnahmen die relativen Breiten der Serien- und Bandenlinien gemessen wurden. Das Breitenverhältnis wurde zu 1:1,27 bestimmt; als wahrscheinlichsten Träger für das Bandenspektrum wurde hieraus auf ein He_2-Molekül geschlossen. Es wurden Ergänzungszweige zu den von Curtis

gemessenen Banden gefunden; die Genauigkeit der von Curtis zur Darstellung der Bande bei λ 4650 benutzten Formelkoeffizienten wurde nachgeprüft und stellenweise ebenfalls erweitert. Ferner wurde ein bisher nicht näher beschriebenes Bandengebiet bei λ 4140 durchgemessen und in mehrere regelmäßige Linienfolgen geordnet.

Allen denjenigen, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit in freundlichster Weise unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen. In erster Linie meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Gehrcke, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie in ihrem ganzen Verlauf mit seinem fördernden Interesse begleitete. Ferner besonders den Herren Reg.-Rat Dr. L. Janicki und Reg.-Rat Dr. E. Lau, denen ich viele wertvolle Anregung und Unterstützung verdanke. Hrn. Reg.-Rat Dr. Heuse, der mir besonders reine Heliummengen aus seinen Vorräten zur Verfügung stellte, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Ebenso Hrn. Prof. Dr. P. P. Koch in Hamburg, der mir gestattete, am großen Registrierphotometer des Hamburger Physikalischen Staatslaboratoriums Photometrierungen meiner Aufnahmen auszuführen. Hrn. Dr. Kuhlmann danke ich für seine Mühewaltung, daß er viele solcher Photometrierungen für mich ausführte.

Schließlich habe ich noch besonderen Dank den Herren Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Geheimrat Dr. W. Nernst und Prof. Dr. F. Paschen auszusprechen, die mir an der Reichsanstalt Gastfreundschaft gewährten und mir die Laboratoriumsmittel zur Durchführung meiner Arbeit zur Verfügung stellten.

(Eingegangen 14. September 1926)

2. *Zur Theorie der Radiometerwirkungen II*[1]); *von Theodor Sexl*

§ 1. Kürzlich[1]) habe ich für Radiometerwirkungen, die durch ein lineares Temperaturgefälle im Gase entstehen, eine allgemeingültige Radiometertheorie entwickelt. Dadurch wurde das von Maxwell, Boltzmann, E. und A. Einstein u. a. behandelte Problem seiner Lösung zugeführt. Die Theorie, die auf den Baule schen[2]) Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen festem Körper und Gasmolekülen basiert, liefert die allgemein anwendbare Formel

$$\Re = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial x} \sqrt{\frac{M}{RT}} \left(\frac{1+\alpha\nu}{1-\alpha\nu} \frac{1}{n+4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} - \frac{1}{n+5} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right).$$

Es ist jedoch zu beachten, daß diese Formel an sich ein leeres Schema darstellt und erst nach Berechnung von $\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}$ für den jeweils vorliegenden speziellen Fall auf Experimente angewandt werden kann. Diese Formel wurde von mir in der vorhergehenden Arbeit auf das „absolute" Manometer angewandt, wo bekanntlich $\varkappa \frac{\partial T}{\partial x} = \varkappa \frac{T_1 - T_2}{\gamma_1 + \gamma_2 + d}$ ist, und von Hrn. Sterntal in seiner Dissertation[3]) auf das Einplattenradiometer, zu welchem Zweck er $\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}$ für diesen speziellen Fall berechnete. Mit der Entwicklung dieser Formel war gleichzeitig, wie bereits in der vorhergehenden Arbeit erwähnt, die Diskrepanz zwischen Theorie und Experimenten von W. Gerlach und E. Madelung aufgehoben, da jetzt sowohl Theorie wie Experiment Proportionalität des Radiometerausschlages mit der Differenz der Wärmeströme liefert.

Von der hier behandelten Gruppe von Radiometerwirkungen, die durch das lineare Temperaturgefälle im Gase

1) Vgl. Ann. d. Phys. 80. S. 515. 1926.
2) B. Baule, Ann. d. Phys. 44. S. 145. 1914.
3) In der Ztschr. für Phys. im Druck befindlich.

entstehen, ist streng zu unterscheiden eine zweite Gruppe von Radiometerwirkungen, bei denen längs der Berührungsfläche des Gases und des festen Körpers ein Temperaturgefälle längs der Fläche besteht und bei denen das Gas in eine materielle Strömung von Stellen niederer zu Stellen höherer Temperatur gerät. Die Theorie dieser Erscheinungen hat kürzlich G. Hettner[1]) gegeben.

Hier sollen nun einige Ergänzungen angegeben werden, dahingehend, daß einerseits die gewonnene Formel auf das Problem der Kraftwirkung auf eine im stationären Wärmestrom eingebettete, gegen die mittlere Weglänge sehr kleine, Kugel angewandt wird, andererseits sollen einige Ergänzungen und Verallgemeinerungen zur Theorie des „absoluten" Manometers angegeben werden.

§ 2. Betrachten wir eine im linearen, stationären Wärmestrom eingebettete Kugel, die gegen die mittlere freie Weglänge sehr klein sein soll, so wird durch die Anwesenheit der Kugel das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz im freien Gase nicht gestört. Bezeichnen wir den Winkel zwischen der Richtung des Wärmestromes und der äußeren Normale eines Oberflächenelementes dS der Kugel mit ϑ, so ist die Kraft, die auf das Oberflächenelement ausgeübt wird, $\Re \cos\vartheta \cdot dS$. Wird über die ganze Kugel integriert, so erhält man

$$\int \Re \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 0.$$

(Eine strenge Berechnung findet man im Anhang.)

Auf eine im linearen, stationären Wärmestrom eingebettete, gegen die mittlere freie Weglänge sehr kleine Kugel wird also *keine* Kraft ausgeübt. Dieses Resultat ist im Widerspruch mit Plausibilitätsbetrachtungen A. Einsteins[2]), der eine positive Kraftwirkung errechnete. Man erhält jedoch sofort das hier angegebene Resultat, wenn man berücksichtigt, daß im Gase konstanter Druck herrschen muß und deshalb fallender Temperatur steigende Dichte entspricht. Auf einen kleinen Körper von der Flächenausdehnung σ geben daher die Moleküle in Richtung des Wärmestromes den Impulsüberschuß ab

$$\Re \sim \sigma(n_+ u_+ \cdot m u_+ - n_- u_- \cdot m u_-),$$

1) G. Hettner, Ztschr. f. Phys. 27. S. 12. 1924.
2) A. Einstein, Ztschr. f. Phys. 27. S. 1. 1924.

wenn Geschwindigkeit und Anzahl der Moleküle für Stellen höherer Temperatur mit dem Index + und entsprechend für Stellen niedrigerer Temperatur mit dem Index — bezeichnet werden. Dann wird

$$\Re \sim \sigma m (n_+ u_+^2 - n_- u_-^2) = 0,$$

denn

$$n(x) k T(x) = p = \text{const.}$$

Dieses Resultat wird anschaulich durch die Überlegung, daß ganz allgemein eine Radiometerwirkung ja nur dann auftreten kann, wenn $x \frac{\partial T}{\partial x}$ auf beiden Seiten von σ verschiedene Werte annimmt, mit anderen Worten eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Seiten besteht.[1])

§ 3. Wir wenden uns nun Betrachtungen über das „absolute" Manometer zu. Die Rechnungen in voriger Arbeit beruhten auf der Annahme, daß beide Platten gleich beschaffen seien. Läßt man diese Voraussetzung fallen, so gelangt man durch eine Verallgemeinerung der Bauleschen Vorstellungen zu folgender Formel, deren ausführliche Ableitung hier jedoch nicht angegeben werden soll:

$$\Re = \frac{p}{2}\left\{\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 + \frac{\alpha_2 \nu_2 - \alpha_1 \nu_1}{1 - \alpha_1 \nu_1 \alpha_2 \nu_2} \frac{T_1 - T_2}{2 T_2} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_1 \nu_1 (1 - \alpha_2 \nu_2)}{1 - \alpha_1 \nu_1 \alpha_2 \nu_2} \frac{(T_1 - T_2)^2}{2 T_1 T_2}\right\}.$$

Hierin bedeuten p den im gleichtemperierten Raum gemessenen Gasdruck, T_1 und T_2 die Temperaturen der beiden Platten, $\alpha_1 = \frac{m^2 + m_1^{*2}}{(m + m_1^*)^2}$ und entsprechend α_2, wobei m_1^* und m_2^* die Massen bzw. eines Wandmoleküls, m die Masse eines Gasmoleküls ist und schließlich ν_1 und ν_2 die Bruchteile der Anzahl der Moleküle, die von den auf die beiden Platten auffallenden Gasmolekülen nach einmaligem Zusammenstoß mit einem Wandmolekül in den Gasraum zurückgeworfen werden. $1 - \alpha_1 \nu_1$ ist gleich a_1 und $1 - \alpha_2 \nu_2 = a_2$, wenn mit a_1 und a_2 die beiden Akkommodationskoeffizienten bezeichnet werden.

Für kleine Temperaturdifferenzen ist

$$\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 = \frac{T_1 - T_2}{2 T_2}$$

1) Auch das zweite Resultat Einsteins (a. a. O., § 2) korrigiert sich auf Grund obiger Überlegungen leicht in $\nu_p = \nu_a$.

und daher

$$\Re = \frac{p}{4}\,\frac{T_1 - T_2}{T_2}\,\frac{(1-\alpha_1\gamma_1)(1+\alpha_2\gamma_2)}{1-\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2}\left\{1+\frac{1}{2}\,\frac{\alpha_1\gamma_1(1-\alpha_2\gamma_2)}{(1-\alpha_1\gamma_1)(1+\alpha_2\gamma_2)}\,\frac{T_1-T_2}{T_1}\right\}$$

$$= \frac{p}{4}\,\frac{T_1-T_2}{T_2}\,\frac{\alpha_1(2-\alpha_2)}{\alpha_1+\alpha_2-\alpha_1\alpha_2}\left\{1+\frac{1}{2}\,\frac{\alpha_2(1-\alpha_1)}{\alpha_1(2-\alpha_2)}\,\frac{T_1-T_2}{T_1}\right\}.$$

Hier sieht man besonders deutlich, wie wenig der Name „absolutes" Manometer gerechtfertigt ist, da bereits im Hauptgliede Materialkonstanten eingehen.

Wie bereits in voriger Abhandlung erwähnt, sollte die zu Beginn dieser Arbeit angegebene Formel in den eben abgeleiteten Ausdruck für das „absolute" Manometer übergehen, wenn für $\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}$ der bei tiefen Drucken gültige Wert, wo die Plattendistanz d gegenüber der mittleren freien Weglänge vernachlässigt werden kann, eingesetzt wird. Daß dies tatsächlich der Fall ist, übersieht man leicht, wenn man $\Re$ in der Form

$$\Re = \gamma_2\frac{\partial T}{\partial x}\,\frac{k}{2}(N+N^*+N')\left(1-\frac{2}{\pi}\,\frac{4}{5}\right) = \gamma_2\frac{\partial T}{\partial x}\,\frac{p}{T_2}\left(1-\frac{8}{5\pi}\right)$$

schreibt und für $\gamma_2\frac{\partial T}{\partial x}$ seinen Wert

$$\gamma_2\frac{\partial T}{\partial x} = \gamma_2\frac{T_1-T_2}{\gamma_1+\gamma_2} = \frac{T_1-T_2}{2}\,\frac{(1-\alpha_1\gamma_1)(1+\alpha_2\gamma_2)}{1-\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2}$$

einsetzt. Man erhält dann

$$\Re = \frac{p}{4}\,\frac{T_1-T_2}{T_2}\,\frac{(1-\alpha_1\gamma_1)(1+\alpha_2\gamma_2)}{1-\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2}$$

und somit für $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ genau die Knudsensche Formel.

Würde man nun bei der Ableitung des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes[1]) auch die Glieder zweiter Ordnung in $\partial T/\partial x$ berücksichtigen, wie dies Edith Einstein[2]) getan hat, und die Radiometerwirkung unter Berücksichtigung dieser Glieder zweiter Ordnung berechnen, so findet man

$$\Re = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\sqrt{\frac{M}{RT}}\cdot c + \varkappa^2\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2\frac{M}{RT}\,\frac{1}{p}\cdot c_1,$$

1) Vgl. Ann. d. Phys. 80. S. 521—28. 1926.
2) E. Einstein, Ann. d. Phys. 69. S. 241. 1922.

wo c und c_1 numerische Konstante sind. Allerdings ist diese Rechnung bereits inkonsequent, da die Bauleschen Vorstellungen nur Glieder erster Ordnung in Betracht zu ziehen gestatten. Setzt man hier wieder den für tiefe Drucke geltenden Wert von $\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}$ ein, so liefert das Edith Einsteinsche Glied zweiter Ordnung in $\partial T/\partial x$ bis auf einen belanglosen Zahlenfaktor das Korrektionsglied in der Formel für das „absolute" Manometer. Auch von dieser Betrachtung aus wird es also klar, daß die Formel für hohe Drucke ein Glied erster Ordnung in $\partial T/\partial x$ enthalten muß.

Schließlich noch einige Worte zu Berechnungen M. v. Smoluchowskis[1]) zur Theorie des „absoluten" Manometers. Smoluchowski bezeichnet die Geschwindigkeiten, welche den Wandtemperaturen entsprechen, mit C_1 und C_2, die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Moleküle tatsächlich bewegen, mit c_1 und c_2 und berechnet aus den Gleichungen

$$c_1^2 - c_2^2 = a_2 (c_1^2 - C_2^2) = a_1 (C_1^2 - c_2^2),$$

c_1 und c_2 als Funktionen von C_2. (Außerdem geht natürlich $C_1^2 - C_2^2$ ein.) Werden diese Funktionen nach $\frac{C_1^2 - C_2^2}{C_2^2}$ in eine Reihe entwickelt und in die Formel, welche die Radiometerwirkung liefert, eingesetzt, so heben sich die Glieder erster Ordnung weg, die Glieder zweiter Ordnung liefern das Hauptglied und die dritter Ordnung das Korrektionsglied. Den Bauleschen Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen Gas nnd festem Körper entsprechend, muß man jedoch c_1 als Funktion von C_1 und c_2 als Funktion von C_2 berechnen. Man erhält die beiden symmetrischen Gleichungen:

$$c_1 = C_1 \left(1 - \frac{a_2 - a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} \frac{C_1^2 - C_2^2}{C_1^2}\right)^{1/2}$$

$$c_2 = C_2 \left(1 + \frac{a_1 - a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} \frac{C_1^2 - C_2^2}{C_2^2}\right)^{1/2}.$$

Verfährt man weiter ebenso wie Smoluchowski, dann liefern jetzt die Glieder erster Ordnung das Hauptglied, die zweiter

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 35. S. 1001. 1911.

Ordnung das Korrektionsglied und erhält schließlich genau die oben angegebene Formel.[1])

§ 4. Wie ich nachträglich bemerkte, haben bereits H. Bolza, M. Born und Th. v. Kármán[2]) die Diffusion in hochverdünnten Gasen nach einer mit der später von Baule angewandten Methode im wesentlichen identischen Methode behandelt, so daß die in der ersten Arbeit angekündigte Veröffentlichung meiner in dieser Richtung angestellten Rechnungen überflüssig erscheint.

Anhang

Wir geben hier noch eine strenge Berechnung der in § 2 behandelten Kraftwirkung auf eine gegen die mittlere freie Weglänge sehr kleine Kugel, wenn im Gase ein linearer, stationärer Wärmestrom $-\varkappa\frac{\partial T}{\partial n}$ besteht. Dann lautet das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz im freien Gase:

$$F = A e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\left\{1 + a\left(\frac{\partial T}{\partial n}\alpha\xi + \frac{\partial T}{\partial n}\beta\eta + \frac{\partial T}{\partial n}\gamma\zeta\right)\right.$$
$$\left. + b(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\left(\frac{\partial T}{\partial n}\alpha\xi + \frac{\partial T}{\partial n}\beta\eta + \frac{\partial T}{\partial n}\gamma\zeta\right)\right\},$$

worin α, β, γ die Richtungskosinusse von $\frac{\partial T}{\partial n}$, $a = \frac{4}{\varrho}\left(\frac{m}{2kT}\right)^2\varkappa$ und $b = -\frac{8}{5\varrho}\left(\frac{m}{2kT}\right)^3\varkappa$ bedeuten. [Dabei wurden die Glieder mit x, y, z (vgl. a. a. O., S. 523) weggelassen, da sie zur Impulsberechnung der auffallenden Moleküle keinen Beitrag geben, da im Gase konstanter Druck herrscht (vgl. a. a. O., S. 520).]

---

1) Bei dieser Gelegenheit sei ein Versehen in der ersten Arbeit korrigiert, auf das mich Hr. O. Halpern dankenswerterweise aufmerksam gemacht hat. Die dortige Argumentation, S. 517 „Da nun angenähert $\frac{m}{6}(N_{21}h_{21}^{1/2} + \ldots) = \frac{p}{2h_{11}^{1/2}}$ (strenge gilt diese Relation, wenn der Akkommodationskoeffizient = 1 ist) ...“ ist dahin zu ändern, daß die eben angeführte Relation immer gilt und aus der Bedingung der Konstanz der Stoßzahl folgt, in enger Analogie mit den Strahlungserscheinungen, für die ja auch dann Gleichgewicht herrscht, wenn die Dichte der einfallenden (oder ausgesendeten) Strahlung überall gleich ist.

2) H. Bolza, M. Born und Th. v. Kármán, Gött. Nachr. 1913, S. 221.

Bezeichnen wir ein Oberflächenelement der Kugel mit dS und berechnen wir den Impuls, den die auf das Oberflächenelement auftreffenden Moleküle in einer Richtung, die die Richtungskosinusse α', β', γ' hat, ausüben, so ist dieser

$$\mathfrak{K}' dS = -\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{+\infty} m(\alpha'\xi + \beta'\eta + \gamma'\zeta)\xi \cdot F\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot dS$$

$$= -mN\left\{\frac{\alpha'}{4h} - a \cdot \frac{\partial T}{\partial n}\,\frac{1}{2h\sqrt{\pi h}}(\alpha\alpha' + \tfrac{1}{2}\beta\beta' + \tfrac{1}{2}\gamma\gamma')\right.$$

$$\left. - b \cdot \frac{\partial T}{\partial n}\,\frac{3}{2h^2\sqrt{\pi h}}(\alpha\alpha' + \tfrac{1}{2}\beta\beta' + \tfrac{1}{2}\gamma\gamma')\right\} dS.$$

Legen wir nun ein rechtwinkliges Koordinatensystem in das Oberflächenelement so, daß die x-Achse mit der äußeren Flächennormale zusammenfällt, die y-Achse senkrecht dazu in der durch die Flächennormale und die Richtung von $\partial T/\partial n$ bestimmten Ebene gelegen ist und berechnen wir die Kraftwirkung in der Richtung von $\partial T/\partial n$, so ist $\alpha = \alpha' = \cos\vartheta$, $\beta = \beta' = -\sin\vartheta$ und $\gamma = \gamma' = 0$. Setzt man für a und b seine Werte ein, so erhält man schließlich

$$\mathfrak{K}' dS = -\frac{Nm\cos\vartheta}{4h}\, dS - \varkappa \frac{\partial T}{\partial n}\sqrt{\frac{h}{\pi}}\,\frac{1}{5}(3\cos^2\vartheta - 1) \cdot dS.$$

Wird jetzt über die ganze Kugeloberfläche integriert, so findet man die gesamte Kraftwirkung zu

$$\mathfrak{K} = \int \mathfrak{K}' dS = 0,$$

wie in § 2 angegeben.

Universität Wien, III. Phys. Inst., September 1926.

(Eingegangen 10. September 1926)

3. *Intensitätsmessungen an Multipletts;* *von R. Frerichs*

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn)

(Hierzu Tafel VIII)

Im Anschluß an eine Reihe von Untersuchungen über die relativen Intensitäten mehrfacher Spektrallinien[1]) haben Burger und Dorgelo ganzzahlige Gesetzmäßigkeiten zwischen den Intensitäten der Linien eines Multipletts aufgefunden, die sich zu folgender „Summenregel" formulieren lassen:

„Die Intensitätssumme aller Komponenten, welche zum gleichen Anfangsniveau (innere Quantenzahl j) gehören, verhalten sich wie die „Quantengewichte": $2j + 1$ dieses Niveaus; das entsprechende gilt für die Komponenten, welche zum gleichen Endniveau gehören."[2])

Diese Regel reicht aus, um in den einfachsten Fällen — Kombinationen einfacher mit mehrfachen Termen, Kombinationen zweier zweifacher Terme — die Intensitäten eindeutig festzulegen und eine große Zahl von Beobachtungen an den verschiedenartigsten Dubletts und Tripletts haben ihre Gültigkeit durchweg bestätigt.[1]) Jedoch schon im Falle des „zusammengesetzten Tripletts" ($p\,d$, $d\,f$, ...) läßt die Summenregel unbestimmte Parameter offen, deren Zahl mit wachsender Multiplizität beständig zunimmt. Nachdem sich nun gezeigt hatte, daß eine Ergänzungshypothese — die Intensität des Satelliten 2. Ordnung soll möglichst klein, gleich 1 angenommen werden — in dieser ursprünglichen Form fallen zu lassen ist, wurde von

1) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von H. B. Dorgelo, Phys. Ztschr. 26. S. 756. 1925.

2) Anschaulich genommen sagt diese Regel: Eine jede der $2j + 1$ Orientierungsmöglichkeiten eines Atoms im Magnetfeld, die sich in den $2j + 1$ Aufspaltungen des betreffenden Terms widerspiegeln, ist als gleichwahrscheinlich anzusehen, so daß das Quantengewicht lediglich abzählt, auf wieviel Arten der betreffende Zustand räumlich realisiert werden kann.

verschiedener Seite das Korrespondenzprinzip[1]) zu Hilfe gezogen und in einer Reihe von Arbeiten haben L. S. Ornstein und H. C. Burger, A. Sommerfeld und H. Hönl, R. de L. Kronig und H. N. Russell[2]) untereinander übereinstimmende Formeln entwickelt, die die Intensitäten der Komponenten eines Multipletts eindeutig im Rahmen der Summenregel festlegen.

Die wenigen bisher vorliegenden Messungen an ausgedehnteren Liniengruppen[3]) [4]) haben die Gültigkeit dieser Formeln nur teilweise zu bestätigen vermocht, insbesondere sind in jüngster Zeit von v. Milaan[4]) Messungen einzelner Eisenmultipletts veröffentlicht worden, die erkennen lassen, daß hier zwar die Summenregel weitgehend erfüllt ist, die Intensitätsformeln jedoch höchstens Näherungswerte ergeben.

Wir haben nun zur Prüfung dieser Formeln an einer größeren Zahl von Multipletts Messungen ausgeführt; da die Verhältnisse im Eisenspektrum durch die dort besonders zahlreich auftretenden Interkombinationen verwickelter sind, haben wir neben einigen Eisenmultipletts, zahlreiche Liniengruppen der Bogenspektren des Cr, Mn, Ti und V untersucht, um einen Überblick zu bekommen, in welchem Maße die Voraussetzungen der Theorie von der Wirklichkeit erfüllt sind.

Die photometrische Methode

Es ist ein wesentlicher Zug in den modernen Verfahren der photometrischen Spektralphotometrie, daß die genaue Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten der photographischen Platte, ihrer Gradation und deren Abhängigkeit von Intensität, Belichtungszeit, Entwicklung und anderen Faktoren immer mehr in den Hintergrund tritt und die photographische Platte nur

---

1) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 11. S. 131. 1922.

2) L. S. Ornstein und H. C. Burger, Ztschr. f. Phys. 11. S. 131. 1922; A. Sommerfeld und H. Hönl, Berl. Ber. 9. S. 141. 1925; R. de L. Kronig, Ztschr. f. Phys. 31. S. 885., 33. S. 261. 1925; H. N. Russell, Proc. Nat. Acad. Amer. 11. S. 325. 1925; H. Hönl, Ann. d. Phys. 79. S. 273. 1926.

3) R. Frerichs, Ztschr. f. Phys. 31. S. 308. 1925.

4) J. B. van Milaan, Ztschr. f. Phys. 34. S. 1121. 1925, 38. S. 427. 1926.

mehr als „Nullinstrument“ zur Feststellung *gleicher* Energien verwandt wird. So bildet auch bei dem hier angewandten Verfahren, das sich aus der von Dorgelo, a. a. O. ausgearbeiteten Methode entwickelt hat, die Grundlage der zuerst von Hartmann ausgesprochene selbstverständliche Satz: „Zwei Lichtquellen sind photographisch gleich hell, wenn sie auf ein und derselben Platte in gleichen Belichtungszeiten gleiche Schwärzung erzeugen“.[1]) Die Aussage: „photographisch gleich hell“ schließt zugleich, infolge der Abhängigkeit der Plattenempfindlichkeit von der Wellenlänge der Forderung gleicher (oder annähernd gleicher[2]) Wellenlänge der zu messenden Spektrallinien mit ein.

Wir zerlegen nun hier in ähnlicher Weise wie Dorgelo, a. a. O. die zu messenden Spektrallinien in eine Anzahl von Intensitätsstufen; dann ergibt der mikrophotometrisch durchgeführte Vergleich der einzelnen Stufen ohne weiteres die relativen Intensitäten der betreffenden Spektrallinien.

In einer früheren Mitteilung[3]) ist auf die Nachteile der Dorgeloschen Anordnung hingewiesen worden, insbesondere ist die Herstellung und Eichung der von Dorgelo verwandten „grauen Abschwächer“ schwierig, sofern sie auch im ultravioletten Spektralbereich brauchbar sein sollen, und außerdem schließt die unmittelbare Abbildung der Abschwächer auf die Linien gerade das leistungsfähigste Spektroskop, das Konkavgitter, infolge des beträchtlichen Astigmatismus aus. Dort wurde nun zugleich gezeigt, wie dieser scheinbare Nachteil des Konkavgitters benutzt werden kann, um mit Hilfe geeigneter „Raster“ die Abschwächung auf bekannte Intensitätsstufen zu erreichen.

Die optische Anordnung

Die Anordnung sei hier kurz noch einmal wiedergegeben. Es bedeutet (Fig. 1) *G* das Gitter, *K* die Kassette und *Sp* den Spalt der Bonner Gitteraufstellung nach Abney.[4]) Einem Punkt in der Kassette entsprechen dann zwei Brennlinien,

1) J. Hartmann, Ztschr. f. Instrkde. 19. S. 97. 1899.

2) Auf diese Einschränkung wird weiter unten bei der Vergleichslichtquelle näher eingegangen.

3) R. Frerichs, a. a. O.

4) H. Konen, Ztschr. f. wiss. Phot. 1. S. 525. 1903.

eine vertikale, der Spalt und eine horizontale, die Kassettentangente.[1]) In dem Schnittpunkt *M* der horizontalen Brennlinie mit der optischen Achse: Lichtquelle-Spalt-Gitter projizieren wir nun im Strahlengang der zu untersuchenden Lichtquelle das Bild eines Rasters, das in den einzelnen horizontalen Streifen Lichtmengen im Verhältnis: 16 : 8 : 4 : 2 : 1 : 16 hindurchläßt. Die Wirkung dieses Rasters, von dem Fig. 2, Taf. VIII eine Abbildung gibt, äußert sich dann in einer Unterteilung der Spektrallinien in die gewünschten Stufen (vgl. Taf. VIII). *Es ist ein wesentlicher Vorteil dieser Anordnung, daß die Abschwächung unabhängig von der Wellenlänge ist und sich unmittelbar ohne jede Eichung aus der Struktur des Rasters ergibt.*[2])

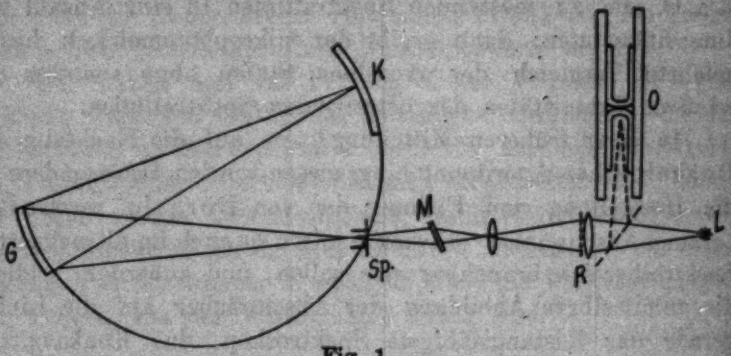


Fig. 1

Über die Einzelheiten ist folgendes zu sagen: Das benutzte Gitter (6,4 m, 89897 Striche) zeichnet sich in der hier ausschließlich verwandten 1. Ordnung durch ungewöhnliche Lichtstärke aus.[3]) Das Raster ist von Zeiss-Jena auf photographischem Wege als dicke Silberschicht auf einer Quarzplatte nach einer schwarzweißen Schablone (25 : 1) niedergeschlagen worden. Bei der Anfertigung dieser Schablone wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Gesamtsummen der durchlässigen Teile eines horizontalen Streifens genau das angegebene Verhältnis aufweisen; Abweichungen in den einzelnen

1) I. L. Sirks, Astr. and Astrophys. 13. S. 768. 1896; F. L. Wadsworth, Astrophys. Journ. 3. S. 47. 1896.

2) Über eine andere, ebenfalls bei größter Dispersion brauchbare Anordnung, vgl. R. Frerichs, Ztschr. f. Phys. 35. S. 524. 1926.

3) Vgl. die weiter unten angegebenen Belichtungszeiten.

Feldern heben sich dann im Mittel heraus. Eine besondere Kontrolle ergaben außerdem Messungen an Linien bekannten Intensitätsverhältnisses (vgl. unten). Als Kondensor diente eine Quarzlinse, zur Projektion dagegen wurde ein Quarz-Fluorit-Achromat benutzt, um eine möglichst scharfe Unterteilung der Linien zu erhalten.

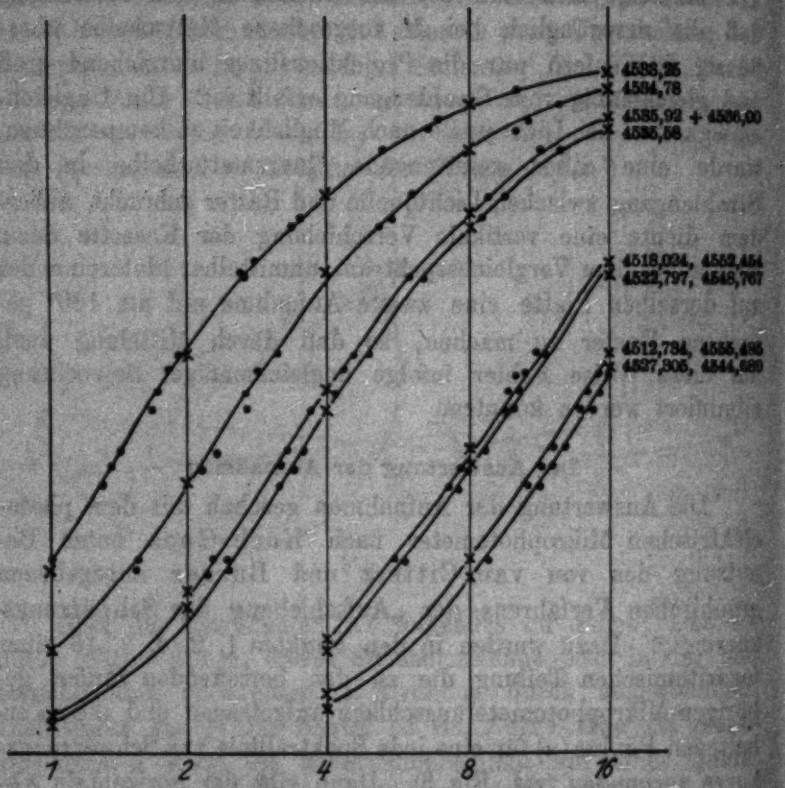
Es zeigt sich nun bei der Ausführung der Messungen, daß die ursprünglich bei *M* vorgesehene Mattscheibe überflüssig ist, sofern nur die Projektionslinse hinreichend groß und gleichmäßig vom Strahlengang erfüllt ist. Um Ungleichmäßigkeiten der Lichtquelle nach Möglichkeit zu kompensieren, wurde eine diffus zerstreuende Quarzmattscheibe in den Strahlengang zwischen Lichtquelle und Raster gebracht, außerdem diente eine vertikale Verschiebung der Kassette dazu, stets außer dem Vergleichsspektrum, unmittelbar hintereinander auf derselben Platte eine zweite Aufnahme mit um 180° gedrehten Raster zu machen, so daß durch Mittelung auch auf diese Weise Fehler infolge ungleichmäßiger Beleuchtung eliminiert werden konnten.

Die Auswertung der Aufnahmen

Die Auswertung der Aufnahmen geschah mit dem photoelektrischen Mikrophotometer nach Koch-Goos unter Benutzung des von van Cittert und Burger angegebenen graphischen Verfahrens der „Aufschiebung der Schwärzungskurven".[1]) Dazu wurden in den Punkten 1, 2, 4, 8, 16 einer logarithmischen Teilung die zu den betreffenden Stufen gehörigen Mikrophotometerausschläge aufgetragen und die so erhaltenen Punkte (×) für eine jede Spektrallinie zur Schwärzungskurve verbunden (vgl. Fig. 3). Dann gibt der horizontale Abstand zweier, infolge der logarithmischen Teilung äquidistanter Kurven unmittelbar das Intensitätsverhältnis der betreffenden Linien. Die Kurven wurden dabei untereinander derart graphisch ausgeglichen, daß sie alle äquidistant verliefen und jede einzelne so durch eine größere Anzahl von Punkten (•) festgelegt war. *Es ist der Vorteil dieser Methode, daß es lediglich auf die eindeutige Zuordnung irgendwelcher Zahlen zu den*

1) H. C. Burger und P. H. van Cittert, Kon. Akad. van Wet Amsterdam 22. Nr. 5. 1920, ferner auch Dorgelo, a. a. O.

einzelnen Schwärzungen ankommt; das Mikrometer braucht daher nicht in absolutem Schwärzungsmaß geeicht zu sein. Aus diesem Grunde ist es auch möglich, als Nullinie für die Messung der Photometerausschläge die Schwärzung des Plattenschleiers zu benutzen, sofern dieser, wie es bei den benutzen Platten stets der Fall war, sich gleichmäßig über die ganze Platte erstreckt.



Schwärzungskurve von Multiplett 15 (Pl. 15c)
Fig. 8

Bei der großen Zahl der bearbeiteten Aufnahmen (ungefähr 100) war es infolge des großen Verbrauchs an Registrierplatten nicht möglich, das Photometer selbstregistrierend zu benutzen. Die Ausschläge des Photometers wurden daher auf einem im Kassettenrahmen des Photometers ausgespannten Papier mit einer feinen Nadel markiert. Die Vermeidung der Entwicklung und Trocknung der Registrierplatten bedeutete

eine große Zeitersparnis; außerdem konnte auf diese Weise die Realität irgendwelcher Unregelmäßigkeiten im Schwärzungsverlauf unmittelbar nachgeprüft werden. Es hat dabei wenig Sinn bei dem benutzten Photometer die Ausschläge genauer als etwa $^1/_2$ mm festlegen zu wollen, da die Werte bei mehreren aufeinanderfolgenden Registrierungen stets um derartige Beträge schwankten.[1])

Das Plattenmaterial

Bei der Auswahl der Plattensorten war der *Densograph* der Firma Ica-Dresden[2]), der eine schnelle und bequeme Bestimmung der Gradationskurve ermöglicht, von großem Nutzen. Eine günstige, d. h. im geradlinigen Teil möglichst ausgedehnte Charakteristik wiesen folgende Platten auf: Für Aufnahmen im blauen und violetten Spektralbereich: Hauff-Ultrarapid, Schleußner-Ultrarapid und Westendorp u. Wehner-Rotetikett; im sichtbaren Teil: Schleußner-Viridin und mit Pinaflavol gebadete Westendorpplatten ($\lambda \sim 5000$ ÅE.). Außerdem wurden Ilford-Panchromaticplatten benutzt, die zwar sehr kontrastreich sind, jedoch den Vorzug großer Empfindlichkeit und Gleichmäßigkeit besitzen. Zur Entwicklung wurde ausschließlich der weich und schleierfrei arbeitende Glycinentwickler benutzt und im übrigen die Vorsichtsmaßregel bei der Behandlung der Platten beachtet, die zur Vermeidung von Ungleichmäßigkeiten im Schwärzungsverlauf dienen.[3])

Die Vergleichslichtquelle

Bei der Messung des Intensitätsverhältnisses spektral weiter getrennter Linien muß sowohl die Änderung der Plattenempfindlichkeit wie auch der Einfluß der relativen Absorption innerhalb des Spektralapparates für verschiedene Wellenlängen berücksichtigt werden. Beide lassen sich dadurch bestimmen, daß eine energetisch geeichte Lichtquelle bekannter spektraler Energieverteilung ebenfalls mit der benutzten Anordnung photo-

---

1) F. Goos, Ztschr. f. Instrkde. 41. S. 320. 1921.

2) Der Helmholtzgesellschaft sei auch hier für die Beschaffung des Apparates gedankt.

3) Vgl. dazu die kürzlich erschienene Monographie: „Photographic Photometrie", G. M. B. Dobson, I. O. Griffith and D. N. Harrison, Oxford, p. 74ff. 1926.

graphisch photometriert wird.[1]) Der Vergleich der so bestimmten scheinbaren Energien $E_\lambda d\lambda$ mit den wirklichen Werten ergibt dann einen *Korrekturfaktor* für das photographisch bestimmte Intensitätsverhältnis bei verschiedenen Wellenlängen, *der sowohl die Plattenempfindlichkeit wie auch die relative Absorption innerhalb des Spektralapparates umfaßt.* Wird diese Bestimmung außerdem jedesmal zusammen mit den zu messenden Spektrallinien auf der gleichen Platte vorgenommen, so heben sich auch alle die Abweichungen heraus, die durch verschiedenartige Entwicklungsbedingungen hervorgerufen werden können.

Bei den vorliegenden Messungen haben wir als Vergleichslichtquelle unmittelbar den „schwarzen Körper" benutzt. In einem Platinwiderstandsofen[2]) wurden zwei Kohletiegel 16 $\Phi \times$ 100 mm mit den Böden aneinanderstoßend auf 1400° erhitzt (Fig. 1). Die Öffnung des einen diente als Strahler, an dem zweiten wurde gleichzeitig mit ein Pyrometer nach Holborn-Kurlbaum die Temperatur kontrolliert. Die drei benutzten Pyrometerlampen waren in der Reichsanstalt geeicht und ergaben untereinander Abweichungen, die 10° nicht überschritten. Ein derartiger zylindrischer Hohlraum mit *metallischen* Wänden ist nach Berechnungen von Zwikker und de Groot[3]) bei einem Verhältnis: Länge: Durchmesser = 5 : 1 bis auf 5 Proz. schwarz, die Strahlung des hier benutzten *Kohlerohrs* kann daher bei den vorliegenden relativen Messungen unbedenklich als schwarz angesehen werden. Die Energieverteilung wurde nach der Wienschen Formel unter Benutzung des Wertes 1,435 für die Konstante c_2 berechnet. Bei einer Ofentemperatur von 1400° betrug die Expositionszeit im Gebiet 7000—4300 ÅE. bei der oben beschriebenen Anordnung etwa 15 Min. Die Spaltweite wurde dabei auf 1 mm entsprechend 2,62 ÅE. des normalen Spektrums eingestellt. Es gelang bei den verfügbaren Temperaturen jedoch nicht, brauchbare Schwärzungen unterhalb 4300 ÅE. zu erhalten, so daß wir

1) Eine Übersicht über die Lichtquellen bekannter spektraler Energieverteilung gibt Dorgelo in dem genannten Bericht.

2) Für die leihweise Überlassung des Ofens sei auch hier Prof. Pflüger gedankt.

3) H. B. Dorgelo, a. a. O. S. 768.

von einer Messung spektral sehr weit getrennter Linien in diesem Gebiet einstweilen absehen mußten.

Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel für die Änderung der Empfindlichkeit einer orthochromatischen (Viridin) Platte im Bereich 5400—5250 ÅE.[1])

Tabelle 1

Wellenlänge		5400	5350	5300	5260	5250
Intensität gemessen:	a	100	62	46	40	38
	b	100	61	46	41	37
berechnet:		100	89	81	74	72
Quot. $\frac{\text{ber.}}{\text{gem.}}$:	a	100	144	176	180	189
	b	100	146	176	183	195

Die Empfindlichkeit einer Viridinplatte steigt also in dem angegebenen Intervall 5250—5400 ÅE auf ungefähr den doppelten Betrag; zwischen 4500 und 2500 ÅE. dagegen ändert sie sich bei den meisten Plattensorten nach Harrison[2]) nur wenig. Wir haben nun außerdem, unter der Annahme, daß bei symmetrischen Multipletts (*PP'*, *DD'*, *FF'* ...) entsprechende Komponenten gleiche Intensität besitzen sollten, versucht an Hand der Messungen einen Überblick über den Gang der Empfindlichkeit in diesem Gebiet zu bekommen. Die Resultate waren jedoch nicht eindeutig[3]), so daß in der Realität der auch sonst beobachteten Abweichungen von der Symmetrie s. u. festzuhalten ist.

Die Lichtquelle und die Messungen

In engem Zusammenhang mit der Messung der Intensitäten von Spektrallinien steht eine große Reihe von Fragen, die die

1) Diese Werte enthalten zugleich die relative Absorption in dem Spektralapparat.

2) G. R. Harrison, Journ. Opt. Soc. Amer. 11. S. 341. 1925. Dort wird gezeigt, daß die Empfindlichkeit („speed") in dem Wellenlängenintervall 4500—2500 ÅE. für verschiedene Plattensorten konstant ist, lediglich die Neigung der Schwärzungskurven („contrast = γ") fällt mit abnehmender Wellenlänge ab von 1,3 bzw. 2,9 bis 1,0 je nach den Entwicklungsbedingungen. Bei unvollständiger Entwicklung bleibt jedoch auch γ konstant.

3) Vgl. dazu die Messungen: Multipl. 1, 3, 6, 15, 21, 23.

eigentliche Struktur der Linien, ihre Breite, Intensitätsverteilung, Beeinflussung durch Druck u. a. betreffen.[1]) Wenn wir hier auf alle diese Erscheinungen nicht näher eingehen, so liegt es nur teilweise daran, daß sie bei den hier untersuchten linienreichen Spektren eingehend kaum erforscht sind, in erster Linie jedoch ist das Ziel der vorliegenden Untersuchung wesentlich enger gesteckt. Bei der Untersuchung der relativen Intensitäten innerhalb bestimmter Liniengruppen handelt es sich — in erster Annäherung — um Linien durchaus gleichartigen Ursprungs, die sämtlich in gleicher Weise äußeren Einflüssen unterworfen sind. Wir können daher im folgenden von der eigentlichen Form der einzelnen Linien gänzlich absehen und lediglich *die Intensität des Maximums als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des zugeordneten Quantensprungs* bestimmen. Damit ist zugleich der Vorteil verbunden, daß die Spaltweite des Spektrographen so breit genommen werden kann, wie es der geringste Komponentenabstand der betreffenden Liniengruppe zuläßt, so daß Fehler durch Ungleichmäßigkeiten im Plattenkorn herabgesetzt werden.

Eine beträchtliche Fehlerquelle bedeutet das unvermeidliche Auftreten von Absorption zugleich mit der Emission, die sich darin äußert, daß die stärkeren Linien stets relativ zu schwach erscheinen. Auf den Einfluß der Absorption bei der Messung der Intensitäten von Multipletts ist schon von verschiedener Seite hingewiesen worden[2]) und man hat versucht, etwa durch weitgehende Herabsetzung der Stromstärke und Dampfdichte im Bogen die Selbstabsorption zu vermeiden.

Bei der Mehrzahl der vorliegenden Messungen haben wir nun als Lichtquelle den *Bogen bei vermindertem Druck* benutzt, der selbst bei größeren Stromstärken die Linien ausgezeichnet scharf und frei von Selbstumkehr wiedergibt. Die Konstruktion der Vakuumlampe ist eingehend beschrieben von Wolfsohn[3]);

1) Für ältere Untersuchungen der zusammenfassende Bericht von J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 12. S. 349. 1915, ferner die Arbeiten von Füchtbauer, Holtsmark, Ladenburg, Minkowski.

2) Vgl. die Messungen von H. B. Dorgelo a. a. O., R. Frerichs a. a. O. und v. Milaan; letzterer gibt Messungen bei verschiedenen Stromstärken in denen sich der Einfluß der Selbstabsorption besonders deutlich zeigt.

3) G. Wolfsohn, Ann. d. Phys. 80. S. 415. 1926.

dort wird auch zugleich an einzelnen charakteristischen Aufnahmen des Kupferspektrums gezeigt, wie weit die Umkehr- und Verbreiterungserscheinungen — etwa bei dem intensiven Kupferdublett: 3247—3274 ÅE. — im Vakuumbogen zurücktreten.

Der Bogen brannte ruhig und ohne Aufsicht bei einem Druck von 30 mm Hg und Stromstärken von 1—5 Amp. zwischen metallischen Elektroden; lediglich bei Vanadium wurde anstatt des teueren Metalls das Oxyd in ausgebohrten Kupferelektroden verwendet. Auf die verschiedenen Formen der Vakuumbogenentladung[1]) soll hier nicht näher eingegangen werden, es sei nur erwähnt, daß bei den angegebenen Bedingungen das Leuchten den Raum zwischen den Elektroden homogen und ohne Bildung eines Entladungskernes erfüllte.

Die Ergebnisse der auf diese Weise an 29 Liniengruppen durchgeführten Messungen sind in den Tabb. 2—17 zusammengestellt. Die Tabellen sind nach der Multiplizität geordnet und enthalten: Erstens das Wellenlängenschema des Multipletts, zweitens die Einzelmessungen verschiedener Aufnahmen und drittens den Mittelwert aus diesen in gleicher Weise wie die zu erwartenden Intensitäten schematisch zusammengestellt. Diese letzteren sind in der Normierung von Russell, a. a. O. angegeben und die wenigen bereits vorliegenden anders normierten Messungen von v. Milaan sind zum Vergleich entsprechend umgerechnet.

A. Triplettsystem

Tabelle 2. Typ $^3F\,^3F$

Multiplett 1 Ti: 3962—4024 ÅE[2]) (Linien Klasse II)

Schema:

		$^3F'$	
	2	3	4
4		(5) 3964,27	(20) 3998,64
^3F 3	(8) 3962,86	(20) 3989,77	(10) 4024,57
2	(15) 3981,77	(3) 4008,93	

1) Vgl. A. Hagenbach, Phys. Ztschr. 10. S. 649. 1909; A. Hagenbach und H. Veillon, Phys. Ztschr. 11. S. 633. 1910.

2) C. C. Kieß und H. K. Kieß, Journ. Opt. Soc. Amer. Vol. 8, S. 607. 1924.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Erwartung: 1215, 847, 640; 81′, 80′; 81, 80.[1])
Messungen:
Pl. 1a 1215, 850, 648; 92, 90; 160, 120.
Pl. 1b 1215, 880, 660; 84, 82; 160, 130.

Erwartung:

	5 : 7 : 9			
9		81′	1215	1296
:				
7	80′	847	81	1008
:				
5	640	80		720
	720	1008	1296	

Messung:

	4,8 : 7,0 : 9			
9		88	1215	1303
:				
7,7	86	865	160	1111
:				
5,4	654	125		779
	740	1078	1375	

Die Diagonale stimmt mit der Erwartung überein, die Satelliten weichen teilweise beträchtlich davon ab.

Multiplett 2 Ti: 4430—4482 ÅE (Kieß and Kieß a. a. O.)
(Linien Klasse II, III, III A)

Schema:

		$^3F'$ 2	3	4
	4		(3) 4430,37	(4) 4457,427
^3F	3	(5) 4433,99	(12) 4455,319	(3) 4482,69
	2	(8) 4458,81	(3) 4474,86	

Erwartung: 1215, 847, 640; 81′, 80′; 81, 80.
Messungen:
Pl. 2a 1215, 890, 640; — — — —
Pl. 2b 1215, 855, 630; <100, <100; <100, <100.

Erwartung:

	5 : 7 : 9			
9		81′	1215	1296
:				
7	80′	847	81	1008
:				
5	640	80		720
	720	1008	1296	

Messung:

		< 100	1215	<1315
	<100	872	< 100	<1072
	635	< 100		< 735
	<735	<1072	<1315	

Die Satelliten sind zur Messung zu schwach.

1) Bei symmetrischen Multipletts ist die eine Hälfte der einander entsprechenden Intensitäten durch Beifügung eines Strichs (′) gekennzeichnet.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Multiplett 3 Fe: 3969—4143 ÅE[1]) (Linien Klasse II)

Schema:

		$^3P^1$ 2	3	4
		(40)	(25)	
	2	4071,748	4005,250	
		(25)	(45)	(30)
$^3F^1$	3	4132,064	4063,604	3969,263
			(30)	(60 r)
	4		4143,874	4045,822

Erwartung: 1215, 847, 640; 81′, 80′; 81, 80.

Messungen:

Pl. 3a	1215,	710,	560;	235,	150;	200,	130.
Pl. 3b	1215,	720,	560;	215,	150;	200,	140.
Pl. 3c	1215,	720,	560;	220,	153;	205,	133.

Erwartung:

	5	7	9	
5	640	80		720
7	80′	847	81	1008
9		80′	1215	1296
	720	1008	1296	

Messung:

	4,5	6,8	9	
4,4	560	134		694
6,7	151	717	202	1070
9		223	1215	1438
	711	1074	1417	

Die Intensitätsverteilung weicht hier in auffälliger Weise von der Erwartung ab. Die Linien sind teils schwächer, teils stärker, so daß die Summenregel gilt. Sehr gut zu messen sind die starken Intensitätsunterschiede bei den nahe benachbarten Satelliten. Man vgl. außerdem das Zunehmen der Abweichungen mit steigender Intervallgröße (Multiplett 2 → 1 → 3).

B) Quartettsystem

Tabelle 3. Typ $^4P\,^4D$

Multiplett 4 Mn: 4235—4312 ÅE[2]) (Linien Klasse II)

Schema:

		^4D 7/2	5/2	3/2	1/2
				(6)	(6)
	1/2			4239,729	4257,659
			(6)	(6 r)	(4)
^4P	3/2		*4235,147*	4265,920	4284,084
		(6)	(6 r)	(3)	
	5/2	*4235,30*	4281,097	4312,550	

1) O. Laporte, Ztschr. f. Phys. 23. S. 135. 1924. 26. S. 1. 1924.

2) I. C. Mc Lennan and A. B. Mc Lay, Trans. Roy. Soc. Canada 3. Ser. Vol. 20. S. 28. 1926.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Erwartung:	120,	63,	25;	27,	32,	25;	8,	5.
Messungen:								
Pl. 4a	183,		22;	40,	45,	33;	8,	10.
Pl. 4b	183,		29;	40,	35,	24;	—	6,5.
Pl. 4c	183,		24;	45,	41,	28;	7,5	8,5.
Pl. 4d	183,		25;	41,	36,	27;	—	8,5.

Erwartung:

	8	6	4	2	
2			25	25	50
:					
4		63	32	5	100
:					
6	120	27	3		150
	120	90	60	30	

Messung:

	8	6,9	4,8	2,4	
1,9			25	28	53
:					
3,9		63	39	8,5	110,5
:					
6	120	41,5	8		168,5
	120	104,5	72	36,5	

Linie *4235,300* und *4235,147* sind zusammen gemessen und die Intensität ist auf die beiden Linien verteilt. Die schwachen Satelliten 2. Ordnung sind nur ungenau gemessen.

Tabelle 4. Typ $^4D\,^4D'$

Multiplett 5 Mn: 4414—4502 ÅE (Mc Lennan, a. a. O.)
(Linien Klasse II)

Schema:

	^4D $^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$
$^1/_2$			(4) 4458,013	(6) 4472,793
$^4D'$ $^3/_2$		(6) 4436,358	(6) 4470,142	(5) 4490,078
$^5/_2$	(6) 4414,887	(6) 4464,679	(6) 4498,897	
$^7/_2$	(8) 4451,578	(6) 4502,233		

Erwartung:	165,	83,	38,	24;	27′,	34′,	24′;	27,	34,	24.
Messungen:										
Pl. 5a	165,	67,	29,	21;	44,	42,	27;	39,	37,	25.
Pl. 5b	165,	63,	27,	19;	44,	43,	22;	40,	39,	22.
Pl. 5c	165,	72,	30,	22;	43,	41,	26;	42,	40,	26.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Erwartung:

	8 : 6 : 4 : 2				
2			24′	24	48
:					
4		34′	38	24	96
:					
6	27′	83	34		144
:					
8	165	27			192
	192	144	96	48	

Messung:

	8 : 5,7 : 3,5 : 1,7				
1,8			25	20,5	45,5
:					
3,7		42	29	24	95
:					
5,9	44	67	39		150
:					
8	165	40,5			205,5
	209	149,5	93	44,5	

Hier treten Abweichungen der gleichen Art wie bei Multiplett 3 auf.

Tabelle 5. Typ $^4F^4F'$

Multiplett 6 V: 4306–4384 Å.-E.[1]) (Linien Klasse I, II)

Schema:

	$^4F^1$			
	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$
$^3/_2$	(30) 4330,30	(12) 4307,19		
$^5/_2$	(10) 4355,96	(30) 4332,83	(15) 4306,22	
^4F $^7/_2$		(10) 4368,05	(40) 4341,02	(20) 4309,80
$^9/_2$			(125) *4384,73*	(50) 4352,89

Erwartung: 440, 293, 198, 154; 40′, 51′, 38′; 40, 51, 38.

Messungen:

Pl. 6a 440, 290, 205, 150; — 48, 35,5; 50,5, 61, 48.

Pl. 6b 440, 290, 190, 160; — 30, 24; 38, 50, 38.

Erwartung:

	4 : 6 : 8 : 10				
4	154	38			192
:					
6	38′	198	51		288
:					
8		51′	293	40	384
:					
10			40′	440	480
	192	288	384	480	

Messung:

	3,8 : 5,8 : — : 10				
4,3	155	45			200
:					
6	30	197,5	55,5		283
:					
8		39	290	44	373
:					
—			—	440	440
	185	281,5	345,5	484	

Die Abweichungen von der Erwartung sind relativ gering. Linie: *4384,73* ÅE. ist von einer starken Linie von Multiplett 22 überlagert. Hier tritt Unsymmetrie in den Satelliten auf!

1) W. F. Meggers, Journ. Wash. Acad. 13. S. 317. 1923.

C. Quintettsystem

Tabelle 6. Typ $^5S\,^5P$

Multiplett 7 Cr: 5204—5208 ÅE.[1]) (Linien Klasse II)

Schema:

	^5P 1	^5P 2	^5P 3
^5S 2	5204,692	5206,215	5208,598

Erwartung: 3 : 5 : 7.

Messungen:

Pl. 7a 3,2 : 5,0 : 7,0.
Pl. 7b 3,1 : 4,5 : 7,0.
Pl. 7c 3,4 : 5,2 : 7,0.
Burger u. Dorgelo[2]): 3,15 : 5,05 : 7.

Die Messungen sind mit Vakuumbogen von 2 Amp. ausgeführt, die Messungen von Burger und Dorgelo sind mit Luftbogen gemacht.

Tabelle 7. Typ $^5P\,^5D$

Multiplett 8 Cr: 5247—5409 ÅE.[1]) (Linien Klasse I)

Schema:

	^5D 4	^5D 3	^5D 2	^5D 1	^5D 0
3	(12) 5409,99	(10) 5348,52	(7) 5300,932		
^5P 2		(10) 5345,99	(10) 5298,28	(8) 5265,89	
1			(10) 5296,87	(10) 5264,33	(8) 5247,47

Erwartung: 108, 56, 21; 28, 35, 27; 4, 9, 12.

Messungen:

Pl. 8a 108, 56, 22; 27, 40, 29; 4,9; 9,4, 13,5.
Pl. 8b 108, 62, 27; 30, 41, 35; 5,4, 11,5, 16.
Pl. 8c 108, 65, 28; 30,5 44, 35; 5,4, 11,5, 18.

Erwartung:

	9	: 7	: 5	: 3	: 1	
7	108	28	4			140
:						
5		56	35	9		100
:						
3			21	27	12	60
	108	84	60	36	12	

Messung (Pl. 8a):

	9	: 6,9	: 5,6	: 3,2	: 1,1	
7	108	27	4,9			139,9
:						
5,3		56	40	9,4		105,4
:						
3,2			22	29	13,5	64,5
	108	83	66,9	38,4	13,5	

Das Multiplett ist im Vakuumbogen zu schwach. Pl. 8a ist im Luftbogen bei 0,45 Amp. gemacht, Pl. 8b und 8c bei 1 Amp. Bei letzteren ist noch Selbstabsorption vorhanden.

1) H. Gieseler, Ann. d. Phys. 59. S. 147. 1922.
2) H. C. Burger u. H. B. Dorgelo, Ztschr. f. Phys. 23.8. 268. 1924.

Tabelle 8. Typ $^5D\,^5D$

Multiplett 9 Cr: 3888–3941 ÅE. (Gieseler, a. a. O.)
(Linien Klasse I, II)

Schema:

	$^5D'$ 4	3	2	1	0
4	(9) 3919,914	(5) 3941,639			
3	(6) 3886,936	(7) 3908,902	(8) 3928,786		
^5D 2		(6) 3883,41	(6) *3903,091*	(7) 3921,187	
1			(6) 3885,361	(5) *3903,306*	(6) 3916,384
0				(6) 3894,179	

Erwartung: 180, 84, 30, 6, 0; 36′, 48′, 42′, 24′; 36, 48, 42, 24.

Messungen:

Pl. 9a	180,	81,	39	0;	43,	59,	36,	24;	39,	65,	47,	24.
Pl. 9b	180,	84,	41	0;	45,	56,	39,	25;	43,	66,	50,	25.
Pl. 9c	180,	82,	36	0;	40,	54,	40,	23;	40,	53,	44,	23.
Pl. 9d	180,	84,	36	0;	44,	54,	42,	23;	39,	51,	46,	23.

Erwartung:

	9 : 7 : 5 : 3 : 1					
9	180	36′				216
:						
7	36	84	48′			168
:						
5		48	30	42′		120
:						
3			42	6	24′	72
:						
1				24	0	24
	216	168	120	72	24	

Messung Pl. 9c u. 9d:

	9 : 7,3 : 5,3 : 2,9 : 0,9					
9	180	42				222
:						
7,2	39,5	83	54			176,5
:						
5,0		52	*30*	41		123
:						
3,0			45	*6*	23	74
:						
0,9				23	0	23
	219,5	177	129	70	23	

Die Linien *3903,091* und *3903,306* ÅE. sind zusammen gemessen und die Intensität ist entsprechend verteilt. Messung 9a und 9b sind bereits veröffentlicht.[1]) Die Intensitäten stimmen hier gut mit der Erwartung überein.

1) R. Frerichs, Ztschr. f. Phys. 31. S. 305. 1926.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Multiplett 10 Fe: 5208—5393 ÅE. (Laporte, a. a. O.)
(Linien Klasse IV, V)

Schema:

		$^5D^2$			
	0	1	2	3	4
0	—	(1) 5273,18			
1	(5) 5229,84	(1) 5253,48	(10) 5202,31		
$^5D^1$ 2		(1) 5215,19	(8) 5263,32	(12) 5339,95	
3			(7) *5208,61*	(18) 5288,63	(10) 5393,18
4				(15) 5217,41	(30) 5324,20

Erwartung: 180, 84, 30, 6, 0; 36′, 48′, 42′, 24′; 36, 48, 42, 24.
Messungen:

Pl. 10a 180, 79, 28, 5,4, 0; 40, 49, 37,5, 20; 20, *36*, 23,5, 22,5.
Pl. 10b 180, 79, 31,5 < 9, 0; 43, 49,5, 41,5, 29; 21,5, *43*, 26, 25.
Pl. 10c 180, 77, 27,5 7,2, 0; 39, 48, 41,5, 25; 23, *45,5*, 29, 29.
v. Milaan, a. a. O.:
180, 77, 22, 6,5, 0; 48, 50, 39, 22; 22,5, 30, 28, 23.

Erwartung:

	1 : 3 : 5 : 7 : 9	
1	0 24′	24
:		
3	24 6 42′	72
:		
5	42 30 48′	120
:		
7	48 84 36′	168
:		
9	36 180	216
	24 72 120 168 216	

Messung:

	1,0 : 2,3 : 4,5 : 6,0 : 9	
1,0	25	25
:		
2,9	25,5 6,5 40	72
:		
4,2	26 29 49	104
:		
6,6	41,5 78 41	160,5
:		
9	21,5 180	201,5
	25,5 57,5 110,5 148,5 221	

Die Aufnahmen sind mit Luftbogen gemacht, da das Multiplett im Vakuumbogen zu schwach ist (Klasse IV—V!). Die Linie *5208,61* ÅE. scheint durch die starke Chromlinie 5208,59 ÅE. überlagert zu sein, denn die Messungen von v. Milaan ergaben unter Verwendung chemisch reinen Eisens einen bedeutend kleineren Wert.

Tabelle 9. Typ $^5D\,^5F$

Multiplett 11 Fe: 5269—5501 ÅE. (Laporte, a. a. O.)
(Linien Klasse I)

Schema:

	$^5F^1$ 1	2	3	4	5
0	(30) 5434,527				
1	(40) 5455,617	(40) 5405,780			
$^5D^1$ 2	(15) 5497,521	(40) 5446,922	(50) 5371,496		
3		(18) 5506,785	(40) 5429,701	(50) 5328,044	
4			(12) 5501,471	(40) 5397,135	(60) 5269,538

Erwartung:	220,	150,	96,	56,	28;	30,	42,	40,	28;	2,	4,	4.
Messungen:												
Pl. 11a	220,	140,	93,	54,	31;	50,5,	58,	52,	38;	—	—	—
Pl. 11b	220,	150,	93,	56,5,	31;	49,	59,	53,	35;	—	—	—
Pl. 11c	220,	150,	97,	52,5,	25,5;	40,	51,	53,	35;	3,8,	5,8,	4,6.
v. Milaan, a. a. O.:												
	220,	145,	92,	53,	27,5;	44,	59,	50,5,	35;	2,5,	5,5,	4,3.

Erwartung:

	3 : 5 : 7 : 9 : 11	
1	28	28
:		
3	28 56	84
:		
5	4 40 96	140
:		
7	4 42 150	196
:		
9	2 30 220	252
	60 : 100 : 140 : 180 : 220	

Messung:

	3,5 : 5,6 : 7,7 : 9,7 : 11	
0,95	29	29
:		
3,0	36 54	90
:		
5,0	4,6 52,5 94	151,1
:		
6,9	5,8 56 147	208,8
:		
9	3,8 46,5 220	270,3
	69,6 112,3 153,8 193,5 220	

Die Messungen von v. Milaan sind mit Luftbogen 0,35 Amp. gemacht.

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Multiplett 12 Fe: 5572—5784 ÅE. (Laporte, a. a. O.)
(Linien Klasse IV)

Schema:

		$^5D^3$			
	0	1	2	3	4
1	(10) 5576,106	(10) 5602,965	(1) 5658,542		
2		(20) 5569,631	(10) 5624,563	(1) 5712,150	
$^5F^1$ 3			(30) 5572,857	(10) 5658,886	(1) 5784,69
4				(40) 5886,772	(10) 5709,395
5					(50) 5655,663

Erwartung:	220,	150,	96,	56,	28;	30,	42,	40,	28;	2,	4,	4.
Messungen:												
Pl. 12a	220,	156,	90,	52,	25,5;	26,	32,	31,	27;	—	—	—
Pl. 12b	220,	140,	88,	51,5,	25,5;	14,7,	31,	31,5,	25,5;	—	—	—
Pl. 12c	220,	136,	81,5,	46,5,	22,5;	15,8,	28,5,	27,5,	23,5;	—	—	—
Pl. 12d	220,	140,	92,	50,5,	27;	14,7,	32,	30,	26;	—	—	—
Pl. 12e	220,	142,	85,	41,	23,5;	14,3,	24,5,	24,5,	23,5;	—	—	—
Pl. 12f	220,	146,	93,	55,	27,5;	—	35,5,	36,	27,5;	—	—	—
Pl. 12g	220,	146,	92,	56,	25;	—	—	—	—	—	—	—
v. Milaan:	220,	160,	102,	54,	28,5;	19,	31,	35,	28;	—	—	—

Erwartung:

	1 : 3 : 5 : 7 : 9					
3	28	28	4			60
:						
5		56	40	4		100
:						
7			90	42	2	140
:						
9				150	30	180
:						
11					220	220
	28	84	140	196	252	

Messung:

25	26,5	—			
	50,5	30	—		
		89	30,5	—	
			144	15,0	
				220	

Die Messunngen dieses schwachen Multipletts sind infolge kontinuierlichen Untergrunds unsicher. Die Satelliten zweiter Ordnung sind nicht gemessen.

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Multiplett 13 Cr: 4337—4412 ÅE. (Gieseler, a. a. O.) (Linie Klasse I)

Schema:		^5D			
	4	3	2	1	0
5	(10) 4351,946				
4	(8) 4385,146	(10) 4344,672			
^5F 3	(4) 4412,421	(8) 4371,448	(8) *4339,618*		
2		(5) 4391,923	(8) 4359,795	(5) 4337,718	
1			(6) 4373,424	(8) 4351,218	(8) *4339,887*

Erwartung: 220, 150, 96, 56, 28; 30, 42, 40, 28; 2, 4, 4.

Messungen:

Pl. 13a	220,	154,	*110*,	60,	*38*;	29,	43,	40,	27,	—	—	—
Pl. 13b	220,	158,	*108*,	56,	—;	27,	43,	40,	25,	—	—	—
Pl. 13c	220,	158,	*112*,	65,	—;	34,	45,	43,	27,	—	—	—

Erwartung:

	9 : 7 : 5 : 3 : 1	
11	220	220
:		
9	30 150	180
:		
7	2 42 96	140
:		
5	4 40 56	100
:		
3	4 28 28	60
	252 196 140 84 28	

Messung:

220				
30	156,5			
—	44	*110*		
	—	51	61	
		—	27	38

Linie *4339,618* und *4339,887* ÅE. sind auf Pl. 13a zusammen gemessen und die Intensität ist entsprechend verteilt.

Multiplett 14 Ti: 4227—4305 ÅE. (Kieß and Kieß, a. a. O.) (Linien Klasse II, III)

Schema:			^5F		
	1	2	3	4	5
4			(3) 4272,44	(10) 4287,406	(20) 4305,910
3		(5) 4274,585	(10) 4286,006	(15) 4301,08	
^5D 2	(3) 4281,37	(15) 4289,072	(15) 4300,56		
1	(10) 4290,932	(12) 4298,666			
0	(10) 4295,751				

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Erwartung: 220, 150, 96, 56, 28; 30, 42, 40, 28; 2, 4, 4.
Messungen:
Pl. 14a 220, 130, 98, 58; 29, 29, 37, 39, 28; — — —
Pl. 14b 220, 135, 95, 58; 27, 29, 37, 39, 28; — — —

Erwartung:

	3 : 5 : 7 : 9 : 11	
9 :	2 30 220	252
7 :	4 42 150	196
5 :	4 40 96	140
3 :	28 56	84
1	28	28
	60 100 140 180 220	

Messung:

	— 29,5 220
	— 37 *132,5*
	— 39 96,5
	28,5 58
	28

Tabelle 10. Typ $^5F\,^5F'$

Multiplett 15 Ti: 4512—4555 ÅE. (Kieß und Kieß)
(Linien Klasse II)

Schema:

	^5F 1	2	3	4	5
1	(15) *4536,00*	(10) 4544,689			
2	(15) 4527,305	(15) *4535,92*	(8) 4548,767		
$^5F'$ 3		(15) 4522,797	(15) 4535,58	(10) 4552,454	
4			(15) 4518,024	(15) 4534,78	(10) 4555,485
5				(15) 4512,784	(20) 4533,25

Erwartung: 475, 304, 189, 120, 96; 53′, 75′, 72′, 48′; 53, 75, 72, 48.
Messungen:
Pl. 15a 310, 240, 174, *196*; 53, 75, 70, 48; 53, 75, 70, 48.
Pl. 15b 330, 230, 170, *196*; 54, 75, 70, 48; 54, 75, 70, 48.
Pl. 15c 475, 305, 196, *205*; 56, 82, 80, 52; 56, 82, 80, 52.
Pl. 15d 475, 310, 186, *215*; 50, 77, 73, 48; 53, 77, 74, 49.

Tabelle 10 (Fortsetzung)

Erwartung:

	3 : 5 : 7 : 9 : 11	
3	96 48′	144
:		
5	48 120 72′	240
:		
7	72 189 75′	336
:		
9	75 304 53′	432
:		
11	53 475	528
	144 240 336 432 528	

Messung (Pl. 15c u. 15d):

	3,0 : 5,1 : 7,2 : 9,2 : 11	
3,0	92 50	142
:		
5,1	50,5 118 76,5	245
:		
7,2	77 191 79,5	347,5
:		
9,1	80 307,5 53	440,5
:		
11	54,5 475	529,5
	142,5 245 347,5 441,5 528	

Bei Pl. 15a und 15b ist noch Selbstabsorption vorhanden. 15c und 15d stimmen mit der Erfahrung sehr gut überein. Linie *4536,00* und *4535,92* sind zusammen gemessen und die Intensität ist entsprechend verteilt.

D. Sextettsystem

Tabelle 11 Typ $^6P\ ^6D$

Multiplett 16 Mn: 4455—4462 ÅE.[1]) (Linien Klasse II, III)

Schema:

			^6D		
	$^9/_2$	$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$
$^3/_2$			(5) 4455,820	(6) 4455,320	(6) 4455,019
$^6P\ ^5/_2$		(6) 4458,263	(6) 4457,553	(5) 4457,041	
$^7/_2$	(8) 4462,033	(6) 4461,089	(3) 4460,376		

Erwartung: 420, 216, 78; 120, 153, 119; 20, 50, 84.

Messungen:

Pl. 16a 420, 225, 78; 117, 155, 117; 21, 54, 81.

Pl. 16b 420, 210, 67; 109, 158, 109; 18, 42, 78.

Erwartung:

	10 : 8 : 6 : 4 : 2	
4	78 119 84	280
:		
6	216 153 50	420
:		
8	420 120 20	560
	420 336 251 168 84	

Messung:

	10 : 7,9 : 5,9 : 3,8 : 1,9	
3,8	72,5 113 79,5	265
:		
6,1	217,5 156,5 48	422
:		
8	420 113 19,5	552,5
	420 330,5 248,5 161 79,5	

Die Übereinstimmung mit der Erwartung ist hier sehr gut.

1) M. A. Catalan, Trans. Roy. Soc. (A) **223**. S. 127. 1922.

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Multiplett 17 V: 4419—4460 ÅE.[1]) (Linien Klasse I)

Schema:

			^6D		
	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$
$^3/_2$	(15) 4436,10	(20) 4444,26	(20) 4457,51		
^6P $^5/_2$		(25) 4428,55	(25) 4441,74	(30) 4459,82	
$^7/_2$			(15) 4419,99	(20) 4437,90	(50) 4460,35

Erwartung:	420,	216,	78;	120,	153,	119;	20,	50,	84.
Messungen:									
Pl. 17a	420,	212,	89;	130,	164,	124;	19,	51,	88.
Pl. 17b	420,	200,	74;	132,	170,	128;	25,	53,5,	82,5.
Pl. 17c	420,	217,	82;	134,	170,	124;	19,	57,	78.
Pl. 17d	420,	203,	80;	130,	176,	130;	21,	48,	84.
Pl. 17e	420,	197,	76;	122,	168,	122;	19,	37,5,	75.

Erwartung:

	2	4	6	8	10	
4	84	119	78			280
:						
6		50	153	216		420
:						
8			20	120	420	560
	84	168	252	336	420	

Messung:

	1,9	4,2	6,4	8	10	
4	81	125,5	80			286,5
:						
5,9		49,5	169,5	206		419
:						
8			20,5	129,5	420	570
	81	175	270	335,5	420	

Die Übereinstimmung mit der Erwartung ist gut.

Multiplett 18 V: 3675—3705 ÅE. (Laporte, a. a. O.) (Linien Klasse I, II)

Schema:

			^6D		
	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$
$^3/_2$	(40) 3690,277	(40) 3695,867	(30) 3705,037		
^6P $^5/_2$		(30) 3683,114	(50) 3692,224	(60) 3704,705	
$^7/_2$			(20) 3675,698	(50) 3688,07	(100) 3703,566

1) O. Laporte, Naturwiss. 11. S. 779. 1922; ferner Phys. Ztschr. 24. S. 510. 1923.

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Erwartung: 420, 216, 78; 120, 153, 119; 20, 50, 84.
Messungen:
Pl. 18a 420, 225, 84; — — — — — —.
Pl. 18b 420, 227, 80; — — — — — —.
Pl. 18c 420, 227, 88; 130, 151, — — — 92.
Pl. 18d 420, 222, 84; 126, 160, 126, — — 84.

Erwartung:

	2	:	4	:	6	:	8	:	10	
4	84		119		78					280
:										
6			50		153		216			420
:										
8					20		120		420	560
	84		168		252		336		420	

Messung:

	88	126	84			
		—	155,5	225		
			—	128	420	

Die schwachen Linien sind nicht gemessen.

Multiplett 19 Mn: 3577—3629 ÅE. (Catalan a. a. O.) (Linien Klasse II)
Schema:

			$^6D'$		
	$^9/_2$	$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$
$^5/_2$			(3) 3595,112	(4) 3610,290	(4) 3619,399
$^6P'$ $^5/_2$		(4) 3586,540	(6) 3608,484	(4) 3623,790	
$^7/_2$	(6) 3577,886	(6) 3607,530	(3) 3629,789		

Erwartung: 420, 216, 78; 120, 153, 119; 20, 50, 84.
Messungen:
Pl. 19a 420, 233, 90; 194, 207, 155; 47, 90, 130.
Pl. 19b 420, 257, 99; 215, 215, 188; 65, 108, 146.

Erwartung:

	10	:	8	:	6	:	4	:	2	
4					78		119		84	280
:										
6			216		153		50			420
:										
8	420		120		20					560
	420		336		252		168		84	

Messung:

	10	:	10,7	:	8,6	:	6,3	:	3,3	
4,7							94,5	167,5	138	400
:										
6,5			245		211		99			555
:										
8	420		204,5		56					680,5
	420		449,5		361,5		266,5		138	

Obwohl die Linien nicht sehr intensiv sind, scheinen die Messungen noch Selbstabsorption zu enthalten.

Tabelle 12. Typ ^6D $^6D'$

Multiplett 20 V: 4092—4143 ÅE. (unvollständig bei Meggers, a. a. O.)
(Linien Klasse I)

Schema:

			$^6D'$		
	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$
$^1/_2$	(15) *4116,85*	(15) 4109,78			
$^3/_2$	(5) 4123,71	(15) *4116,71*	(10) 4105,17		
^6D $^5/_2$		(10) 4128,08	(15) *4116,48*	(20) 4099,80	
$^7/_2$			(10) 4132,02	(5) 4115,18	(15) 4092,69
$^9/_2$				(10) 4134,50	(30) 4111,79

Erwartung: 196, 86, 24,7 1,07, 10,7; 44′, 62′, 58′, 37′; 44, 62, 58, 37.
Messungen:

Pl. 20a	196, 87,	*24*;	44, 59, 56, 40;	45, 62, 59, 36.
Pl. 20b	196, 85,	*37*;	35, 59, 57, 45;	44, 63, 59, 36.
Pl. 20c	196, 87,	*35*;	41, 59, 55, 48;	43, 64, 59, 37.

Erwartung:

	2	4	6	8	10	
2	10,7	37				48
:						
4	37	1,07	58			96
:						
6		58	24,7	62		145
:						
8			62	86	44	192
:						
10				44	196	240
	48	96	145	192	240	

Messung:

	2,0	4,3	6,1	8,1	10	
2,1	*10*	41				51
:						
3,9	36,5	*1*	56,5			94
:						
6,0		59	*24*	60		143
:						
7,9			63	87	40	190
:						
10				44	196	240
	46,5	101	143,5	191	236	

Die Linien *4116,85*, *4116,71* und *4116,48* ÅE. sind zusammen gemessen und die Intensität ist entsprechend verteilt. Die Übereinstimmung mit der Erwartung ist sehr gut.

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Multiplett 21 Mn: 4018—4083 ÅE. (Catalan, a. a. O.)

(Linien Klasse I)

Schema:

			$^6D'$		
	$^9/_2$	$^7/_2$	$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$
$^1/_2$				(2) 4058,936	(2) 4070,280
$^3/_2$			(4) 4048,760	(2) 4068,029	(6) *4079,428*
^6D $^5/_2$		(5) 4035,730	(4) 4063,533	(6) 4082,947	
$^7/_2$	(8) 4018,108	(8) 4055,553	(6) 4083,639		
$^9/_2$	(10) 4041,366	(6) *4079,245*			

Erwartung: 196, 86, 24,7, 1,07, 10,7; 44′, 62′, 58′, 37′; 44, 62, 58, 37.

Messungen:

Pl. 21a	196,	86,5,	27,	1,	8,5;	45,	60,5,	57,	31;	30,	44,	41, 30.
Pl. 21b	196,	89,	26,	1,	8,3;	46,	62,5,	57,	34;	30,	48,	44, 30.
Pl. 21c	196,	89,	26,	—	—	47,	59,	59,	34;	28,	43,	41, 28.

Erwartung:

	10	8	6	4	2	
2				37′	10,7	48
4			58′	1,07	37	96
6		62′	24,7	58		145
8	44′	86	62			192
10	196	44				240
	240	192	145	96	48	

Messung:

	10	7,4	5,4	3,2	1,6	
1,8				33	8,4	41,4
3,9			57,5	1	*29,5*	88
5,8		60,5	26,5	42,5		129,5
8	46	88	45			179
10	196	*29,5*				225,5
	242	178	129	76,5	38,9	

Die Linien *4079,245* und *4079,428* ÅE. sind nicht getrennt. Ihre Summe ist entsprechend verteilt, aber wahrscheinlich zu gering gemessen. Im übrigen treten hier beträchtliche Abweichungen von der Symmetrie auf.

Tabelle 13. Typ $^6F\,^6D$

Multiplettt 22 V: 4379—4429 ÅE. (Laporte, a. a. O.)
(Linien Klasse I, II)

Schema:

		^6D			
	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$
$^1/_2$	(45) 4408,50	(20) 4416,46			
$^3/_2$	(60) 4400,57	(45) 4408,50	(20) 4421,56		
$^5/_2$		(80) 4395,26	(70) 4408,19	(20) 4426,00	
^6F $^7/_2$			(100) 4389,96	(70) 4407,68	(15) 4429,78
$^9/_2$				(125) 4384,70	(80) 4406,63
$^{11}/_2$					(150) 4379,21

Erwartung: 360, 242, 149, 79, 31; 58, 89, 95, 82, 53; 2,2, 5,1, 7,2, 6,7.
Messungen:

Pl. 22a	360,	234,	144,	83,	34;	50,	70,	72,	61,	43;	3,5,	9,	14,	14.
Pl. 22b	360,	252,	162,	75,	40;	54,	79,	86,	75,	43;	—	—	—	—
Pl. 22c	360,	255,	162,	86,	48;	54,	68,	76,	78,	39;	—	—	—	—
Pl. 22d	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,9,	5,9,	7,1,	6,6.
Pl. 22e	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,2,	5,5,	7,5,	7,5.

Erwartung:

	2	4	6	8	10	
2	53	6,7				60
4	31	82	7,2			120
6		79	95	5,1		180
8			149	89	2,2	240
10				242	58	300
12					360	360
	84	168	252	336	420	

Messung:

	1,9	4,0	6,0	7,9	10	
1,9	42	14				56
4,1	39	70	14			123
5,5		81	78	9		168
7,7			156	72	3,5	231,5
10				247	53	300
12					360	360
	81	165	248	328	416,5	

Infolge der großen Intensitätsunterschiede (1 : 165!) sind die Werte der schwachen Linien auf Pl. 22a ungenau. Ihre relativen Intensitäten stimmen jedoch mit der Erwartung überein (Pl. 22d und 22e).

E. Septettsystem

Tabelle 14. Typ $^7D\,^7D'$

Multiplett 23 Fe: 4187—4299 ÅE. (Laporte, a. a. O.)
(Linien Klasse III)

Schema:

		^7D			
	1	2	3	4	5
1	(15) 4210,362	(18) 4233,614			
2	(15) 4191,446	—	(25) 4250,134		
^7D 3		(20) 4187,052	(12) 4222,225	(20) 4271,171	
4			(20) 4187,812	(25) 4235,953	(20) 4299,254
5				(20) 4198,314	(35) 4260,489

Erwartung: 1056, 441, 105, 0, 120; 264, 375, 360, 240; 264, 375, 360, 240.
Messungen:
Pl. 23a 1056, 450, 125, 0, 135; —, 390, 350, 250; 265, 370, 355, 230.
Pl. 23b 1056, 508, 98, 0, 129; 240, 320, 360, 246; 230, 365, 365, —

Erwartung:

	3	5	7	9	11	
3	120	240				360
5	240	0	360			600
7		360	105	375		840
9			375	441	264	1080
11				264	1056	1320
	360	600	840	1080	1320	

Messung:

	3,1	5,2	7,1	8,9	11	
3,2	132	248				380
5,0	230	0	355			585
6,9		365	112	345		822
8,9			368	450	240	1058
11				248	1056	1304
	362	613	835	1043	1296	

Die Messungen stimmen gut mit der Erwartung überein. Hier liegt der theoretisch interessante Fall vor, daß innerhalb des Multiplettschemas eine Nullstelle der Intensität auftritt bei: $^7D_3\,^7D_3'$. Man vgl. außerdem den Gang der Intensitäten in der Diagonalen.

Tabelle 15. Typ $^7F\,^7D$

Multiplett 24 Fe: 4859—5044 ÅE. (Laporte, a. a. O.)
(Linien Klasse II)

Schema:

	^7D 1	2	3	4	5
0	(12) 4278,226				
1	(20) 4872,154	(12) 4003,825			
2	(15) 4859,757	(25) 4890,770	(10) 4938,828		
^7F 3		(25) 4871,333	(30) 4919,008	(7) 4885,562	
4			(50) 4891,510	(20) 4957,311	(1) 5044,220
5				(60) 4920,521	(20) 5006,134
6					(60) 4957,612

Erwartung:
390, 262, 160, 84, 31; 68, 106, 116, 101, 65; 4, 10, 18, 25, 30.
Messung:
Pl. 24 300, 275, 160, 90, 29,5; 68, — 89, 75, 52; — 13, 18, 26, 29.

Erwartung:

	3 : 5 : 7 : 9 : 11	
1	30	30
:		
3	65 25	90
:		
5	31 101 18	150
:		
7	84 116 10	210
:		
9	160 106 4	270
:		
11	262 68	330
:		
13	390	390
	126 210 294 378 462	

Messung:

	2,7 : 4,7 : 6,5 : — : 11	
1,0	29	29
:		
2,6	52 26	78
:		
4,4	29,5 75 18	132,5
:		
6,4	90 89 13	192
:		
—	160 — —	160
:		
11,2	275 68	343
:		
13	390	390
	110,5 191 267 288 458	

Die vorliegende Messung ist nur vorläufig, Kontrollmessungen stehen noch aus.

Tabelle 16. Typ $^3F^3D$ (anomale Calciumgruppe)

Multiplett 25 Ca: 6439–6508 ÅE.[1])

Schema:

	^3D 1	2	3
			(8) 6439,18
$^3F'$ 3		(7) 6462,57	(6) 6471,67
2	(6) 6439,79	(5) 6499,67	(1) 6508,88
	(6) 6449,81	(3) 6455,57	(1) 6464,71
^3X		(1/2) 6447,63	(1) 6456,90
			(1/2) 6453,86

Erwartung: 405, 280, 189; 35, 35; 1, — —

Messungen:

Pl. 25a	405,	297,	180;	52,	41;	— 74,	14.
Pl. 25b	405,	278,	182;	49,	46;	— 85,	16.
Pl. 25c	405,	295,	190;	65,	53;	— 87,	19.
Pl. 25d	405,	290,	190;	70,	55;	— 87,	20.

Erwartung:

	3 : 5 : 7			
9			405	405
:				
7		280	35	315
:				
5	189	35	1	225
	189	315	441	

Messung:

	2,8 : 5,0 : 7			
9			405	405
:				
7,8		290	59	349
:				
5,2	185,5	40	—	234,5
	185,5	339	464	
	83	17,5	—	
		—	—	
			—	

Diese Gruppe ist von Russell und Saunders angegeben und Back hat sie durch Zufügen der Gruppe $^3X\,^3D$ vervollständigt. Die Intensitäten der starken Gruppe stimmen einigermaßen mit der Erwartung überein; von der anderen Gruppe sind nur zwei Linien gemessen.

1) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. 61. S. 988. 1923; E. Back, Ztschr. f. Phys. 33. S. 579, 1923.

Tabelle 17. (Interkombinationen)

Multiplett 26 Hg: 4339—4345 ÅE. (Paschen-Götze)

Wellenlängen:	Intensitäten:
$2\,^1P - 4\,^3D_3$: 4343,64	6
$2\,^1P - 4\,^3D_2$: 4339,23	100
$2\,^1P - 4\,^1D$: 4347,60	250[1])

Multiplett 27 Hg: 5889,69—5769,60 ÅE. (Paschen-Götze)

Wellenlängen:	Intensitäten:
$2\,^1P - 3\,^3D_3$: 5789,69	3
$2\,^1P - 3\,^3D_2$: 5769,60	100
$2\,^1P - 3\,^1D$: 5790,60	80[1])

Diese Aufnahmen sind mit einer Quecksilberniederdruckdampflampe gemacht.

Multiplett 28 Fe: 4229—4515 ÅE. (Laporte, a. a. O.)
(Linien Klasse IA, II, III, IIIA)

Schema:

	2	3 ($^3\bar{F}^1$)	4
	(2)	(4)	
2	4367,910	4291,472	
	(20)	(10)	(1)
3	4415,127	4337,052	4229,752
		(25)	(15)
$^4\bar{G}^1$ 4		4404,752	4294,132
			(45)
5			4385,548
6			—

Messung:

—	—		—
12,8	1,4	—	14,2
			:
	48	5	53
			:
		100	100
12,8 : 49,4 : 105			

Messungen:
Pl. 28a 100, 45,5, 13,5; 5, 1,5, —; — —
Pl. 28b 100, 49, 13; 4, 1, —; — —
Pl. 28c 100, 50, 12; 6, 1,8, —; — —

Multiplett 29 Fe: 3786—3876 ÅE. (Laporte, a. a. O.)
(Linien Klasse II, III, IIIA)

Schema:

	2	3 ($^5\bar{F}^1$)	4
	(8)		
0	3786,678		
	(10)	(15)	
^3P 1	3814,525	3790,094	
	(—)	(15)	(25)
2	3876,044	3850,820	3812,966

Messung: (vorläufig)

7			7
			:
6	20		26
			:
2	22	100	124
15 : 42 : 100			

1) T. Bouma, Ztschr. f. Phys. 33. S. 658. 1925, gibt für die Linien: 4347,60 : 4339,23, bzw. 5790,60 : 5769,60 ein Verhältnis: 100 : 42, bzw. 1 : 1.

Wir haben von jedem Multiplett mehrere Aufnahmen gemacht und der Vergleich der Einzelmessungen zeigt, daß die zufälligen Abweichungen vom Mittelwert etwa 1 bis 3 Proz. betragen. Systematische Abweichungen können auftreten, teils infolge der unterhalb 4300 ungenau bekannten Variation der Plattenempfindlichkeit mit der Wellenlänge, teils infolge Selbstabsorption. Im letzteren Fall sind sie leicht an ihrem Gang erkenntlich, s. o.

Die Intensitätsformeln

Ein Multiplett beliebiger Stufe wird nach Heisenberg[1]) charakterisiert durch die Quantenzahl l und die Multiplizität r. Einem S, P, D, F... Term entsprechen dann l-Werte $l = 0$, 1, 2, 3 ... Die Multiplizität r berechnet sich aus dem Impuls s des Atoms im s-Zustand ($l = 0$) zu : $r = 2s + 1$. Aus l und s setzt sich das gesamte Impulsmoment j des Atoms vektoriell zusammen und es gelten dann folgende Formeln für die Intensitäten, die bei gegebenen l und r den Übergängen $\Delta j = +1$, 0, -1 entsprechen[2]):

a) $\Delta l = \pm 1$,

$$J_{-1} = \frac{r}{4l}\,\frac{P(j)\,P(j-1)}{j},$$

$$J_0 = \frac{r}{4l}\,\frac{2j+1}{j(j+1)}\,P(j)\,Q(j),$$

$$J_{+1} = \frac{r}{4l}\,\frac{Q(j)\,Q(j-1)}{j};$$

b) $\Delta l = 0$,[3])

$$J_0 = \frac{r}{4}\,\frac{2l+1}{(l+1)}\,\frac{2j+1}{j(j+1)}\,R^2(j),$$

$$J_{\pm 1} = \frac{r}{4}\,\frac{2+1}{(l+1)}\,\frac{P(j)\,Q(j-1)}{j}.$$

Die Abkürzungen P, Q, R sind dabei gesetzt für:

$$P(j) = (-s+j+l)(s+l+j+1),$$
$$Q(j) = (s-j+l)(s+1+j-l),$$
$$R(j) = j(j+1) + l(l+1) - s(s+1).$$

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. **32**. S. 841. 1925.

2) Die hier angewandte Schreibweise ist der Arbeit von Hönl, Ann. d. Phys. **79**. S. 273. 1926, entnommen.

3) Die Fälle $\Delta l = +3$, $\Delta l = +2$ sind bisher nicht in Betracht gezogen, da zu wenig experimentelles Material vorliegt. Vgl. dazu: M. A. Catalan und K. Bechert, Ztschr. f. Phys. **32**. S. 346. 1925.

Unter j ist dabei stets die größere der zu einem Übergang Δj gehörenden beiden Quantenzahlen zu verstehen.

Die speziellen Voraussetzungen, die diesen Formeln zugrunde liegen, sind folgende: Erstens muß „natürliche" Anregung vorliegen, d. h. die Verteilung der Atome auf die verschiedenen Zustände (Terme) muß dem statistischen Gewicht dieser Zustände proportional sein. Bei der stufenweisen Anregung eines Multipletts, etwa durch Elektronenstoß variabler Geschwindigkeit, müssen die Intensitätsverhältnisse notwendig verzerrt erscheinen.[1]) Zweitens liegt es in der physikalischen Bedeutung der Summenregel, daß sie nur in dem Grade genau sein kann, wie $\Delta\nu$ gegen ν verschwindet. Es spielt da die wichtige, experimentell noch unentschiedene Frage hinein, ob die Summenregeln für die Intensitäten J oder die „Sprungzahlen" J/ν gelten (vgl. u.). Ferner ist in der Ableitung die Bedingung enthalten, daß die Aufspaltungen $\Delta\nu$ der komplexen Multipletterme klein sind gegenüber den Niveauunterschieden zwischen Gliedern gleicher Hauptquantenzahl (Laufzahl), jedoch verschiedener Termsysteme (verschiedener l-Werte).[2]) Schließlich ist zu erwarten, daß durch Interkombinationen zwischen verschiedenen Termsystemen, die außerhalb des Bereichs dieser Formeln fallen und die nach de Kronig als Störungseffekte zu deuten sind, ebenfalls die Intensitätsverhältnisse beeinflußt werden können.

Vergleich mit der Erfahrung und Diskussion der Ergebnisse

Eine summarische Prüfung der Intensitätsformeln gibt Russell.[3]) Er konnte nämlich zeigen, daß die Quadratwurzeln aus den für 54(!) Kombinationen des Dublett- bis Oktettsystems berechneten Intensitäten angenähert proportional sind den Intensitätsschätzungen der Kingschen Ofenmessungen und er

1) Man vgl. in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von H. B. Dorgelo und W. de Groot, Ztschr. f. Phys. 36. S. 897. 1926, wo die Intensitätsverhältnisse im Neonspektrum bei wechselnden Anregungsbedingungen untersucht werden.

2) Diese Bedingung, die sich bei der formalen E-Deutung darin äußert, daß die zugehörigen Präzessionsfrequenzen w_j gegenüber w_l verschwinden, finden in gewissem Sinne ihr Analogon in der Paschen-Back-Umwandlung des anomalen Zeemaneffektes.

3) H. N. Russell, Proc. Nat. Acad. Amer. 11. S. 325. 1925.

wies an Hand einer eingehenden Durchmusterung des umfangreichen empirischen Materials die Gültigkeit der Formeln nach. Es ist selbstverständlich, daß eine derartige rohe Schätzung genaue Messungen nicht zu ersetzen vermag.

Eine exakte Bestätigung haben die Formeln bis jetzt gefunden — wenn wir von dem trivialen Fall der allein durch die Summenregel festgelegten Dubletts und Tripletts absehen — in den Kombinationen: ${}^3P\,{}^3D$, ${}^3P\,{}^3P'$, ${}^3D\,{}^3D'$, ${}^3D\,{}^3F$ der Erdalkalien nach Messungen von Dorgelo, a. a. O., und einer vom Verf. a. a. O. gemessenen Gruppe ${}^5D\,{}^5D'$ des Chroms.[1]) Dagegen ergaben Messungen von v. Milaan an den Typen ${}^5F\,{}^5D$, ${}^5D\,{}^5D'$, ${}^5P\,{}^5D$ des Eisens zwar eine Bestätigung der Summenregeln, jedoch wichen die Einzelmessungen beträchtlich von der Erwartung ab. Wir haben drei dieser Multipletts ebenfalls unabhängig von v. Milaan gemessen und können seine Ergebnisse im wesentlichen bestätigen (vgl. Multiplett: 10, 11, 12). Es zeigt sich nun, daß beim Eisen verschiedene Multipletts gleichen Typus Unterschiede in den einzelnen Intensitäten aufweisen, obgleich die Summenregel, wie auch aus den Messungen von v. Milaan hervorgeht, erfüllt ist. In einzelnen Fällen ist außerdem bei Multipletts symmetrischen Typus die Symmetrie in den Intensitäten stark verzerrt (Multiplett 10), bei anderen bleibt sie erhalten und es bestehen lediglich Abweichungen gegenüber den Einzelwerten der Erwartung (Multiplett 3). Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Kombinationen höherer Multiplizität, z. B. den Typen ${}^1F\,{}^1D$ und ${}^1D\,{}^1D'$ (Multiplett 24, 23). Besonders in dem letzteren interessanten Fall, wo die Theorie eine Nullstelle für die Intensität der Linie: ${}^1D_2\,{}^1D_2'$ ergibt, ist die Übereinstimmung ausgezeichnet.

Bei den anderen hier untersuchten Elementen der ersten großen Periode wird die Erwartung in der Mehrzahl der Messungen bestätigt. Größere Abweichungen treten auf im Quartettsystem bei den Kombinationen ${}^4D\,{}^4P$ und ${}^4D\,{}^4D'$ des Mangans (Multiplett 4, 5). Eine gute Übereinstimmung fanden wir bei den Typen: ${}^5D\,{}^5P$ (Multiplett 8), ${}^5D\,{}^5D'$ (Multiplett 9),

---

1) Diese Gruppe ist in der vorliegenden Untersuchung nochmals und genauer gemessen (Multiplett 9).

$^5D\,^5F$ (Multiplett 13, 14), $^5F\,^5F'$ (Multiplett 15), $^6D\,^6P$ (Multiplett 16, 17, 18), $^6D\,^6D'$ (Multiplett 20, 21) und $^6D\,^6F$ (Multiplett 22). Teilweise sind dabei in den Messungen die feinsten Einzelheiten der Erwartung zu erkennen (vgl. Multiplett 8, 15 und 16).

Eine Erklärung für die Abweichungen beim Eisenspektrum ist an Hand der verfügbaren Messungen nicht möglich, zumal wir über die inneren Zusammenhänge zwischen den einzelnen Termsystemen und vor allem über die Laufzahlen noch nichts wissen. Im übrigen müssen wir annehmen, daß neben den großen Aufspaltungen der Terme die zahlreichen und intensiven Interkombinationen beim Eisen die zu erwartenden Intensitäten störend beeinflussen. Dafür spricht, daß nach Laporte, a. a. O., Interkombinationen zwischen Triplett- und Quintettermen besonders häufig sind und wir auch gerade dort den stärksten Abweichungen von der Erwartung begegnen. Das Septettsystem neigt viel weniger zu Interkombinationen und dementsprechend finden wir hier bessere Übereinstimmung. Außerdem sind die Intervalle im Septettsystem teilweise bedeutend kleiner als bei den übrigen.

Bei den vorliegenden Messungen sind die Intensitäten J nicht auf Sprungzahlen J/ν umgerechnet, da die Meßgenauigkeit gegenüber den verhältnismäßig kleinen Aufspaltungen nicht hinreichend ist. So würde die Reduzierung auf gleiches ν hier im günstigsten Fall etwa 3 Proz. der Einzelintensitäten als Korrektur erfordern, ein Betrag, der innerhalb der Meßfehler fällt. Diese Frage läßt sich erst durch Messungen an Intensitäten großer Wellenlängenunterschiede entscheiden.[1])

Es liegt ferner nahe, die Abweichungen von den Intensitätsregeln mit der vielfach nur ungenau erfüllten Intervallregel in Zusammenhang zu bringen.[2]) Intensitäten und Intervalle erweisen sich jedoch als voneinander unabhängig. Dies tritt z. B. deutlich hervor bei Multiplett 3 (Intervallregel gut, Intensitätsregel schlecht erfüllt) und bei Multiplett 9 (Intervallregel schlecht, Intensitätsregel gut erfüllt).

---

1) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Hrn. Prof. Ornstein sind entsprechende Untersuchungen im Utrechter Institut im Gange.

2) Hr. Hönl hat vor einiger Zeit diese Vermutung in einem Schreiben an den Verf. geäußert.

Die Tab. 16 und 17 enthalten Messungen einer anomalen Calciumgruppe und einiger Interkombinationen. Erstere Gruppe bietet besonderes Interesse, weil sie nach Back, a. a. O., aus zwei miteinander gekoppelten gleichartigen Gruppen zusammengesetzt ist und im Zeemaneffekt neuartige Aufspaltungsbilder liefert. Die Messungen zeigen, daß für die eine Hälfte der Gruppe die Intensitätsregel einigermaßen erfüllt ist. Die Abweichungen in den Satelliten erster Ordnung dürften durch Selbstabsorption der auch im Vakuumbogen intensiven Linien verursacht sein. Gänzlich anomales Verhalten zeigen jedoch die Intensitäten der anderen Hälfte, von der nur zwei Linien meßbare Werte aufweisen.

Tab. 17 schließlich enthält Messungen der Quecksilberlinien: $2\,^1P - n\,^3D_i$ und zweier Interkombinationen des Eisens. Das Quecksilberspektrum ist an sich nicht besonders geeignet zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Termsystemen, da die Gültigkeit der Intensitätsformeln hier noch nicht nachgewiesen ist, allein die anderen bekannten Interkombinationslinien, z. B. der Erdalkalien, die besonders in Betracht kommen, sind zur Intensitätsmessung ungeeignet, da sie schwach sind und vielfach in ungünstigen Spektralbereichen liegen. Aus den Messungen geht hervor, daß sich die Quantengewichte: 7 und 5 der beiden Zustände: $n\,^3D_3$ und $n\,^3D_2$ in keiner Weise in den Intensitäten der beiden Linien $2\,^1P - n\,^3D_3$ bzw. $2\,^1P - n\,^3D_2$ widerspiegeln. Dieselben starken Kontraste in den Intensitäten treten in den beiden Interkombinationen: $^5G^1\,^3F^1$ und $^3P^1\,^5F^1$ des Eisens auf. Näherer Aufschluß über die Intensitäten der Interkombinationen ist jedoch erst von den Messungen zu erwarten, die an den Metallen Cr, Mn, Ti, V, bei denen die Gültigkeit der Intensitätsformeln nachgewiesen ist, im Anschluß an diese Untersuchung fortgesetzt werden.

Zusammenfassung

Es wird eine Anordnung zur exakten photographischen Spektralphotometrie bei großer Dispersion eingehend beschrieben, die auf der Verwendung geeigneter „Raster" in Verbindung mit den astigmatischen Eigenschaften des Konkavgitters beruht.

Ein „schwarzer Körper“ ($T = 1400°$ C.) als Vergleichslichtquelle ermöglicht die Bestimmung der relativen Plattenempfindlichkeit und damit die Messung weiter getrennter Linien im Wellenlängenbereich: 7000—4300 ÅE.; unterhalb dieser Grenze beschränkt sich die Methode auf spektral hinlänglich benachbarte Linien.

Zur Prüfung der von Ornstein-Burger, Sommerfeld-Hönl, Russell und de Kronig angegebenen Formeln für die Intensitäten der Multiplettlinien werden Messungen an einer größeren Zahl von Liniengruppen des Fe, Cr, Mn, Ti, V ausgeführt.

Die Messungen der Eisenmultipletts ergeben jedoch zum Teil beträchtliche Abweichungen von der Erwartung, die durch die großen Aufspaltungen der Multipletterme zusammen mit den zahlreichen Interkombinationen bedingt sein dürften.

Bei den Elementen Mn, Cr, Ti und V werden die Intensitätsregeln fast durchweg bestätigt.

Es werden einige vorläufige Messungen an Interkombinationslinien des Quecksilbers und des Eisens mitgeteilt, die jedoch keinerlei Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen.

Erläuterungen zu Tafel VIII

Die Tafel VIII enthält einige Multiplettypen mit charakteristischer Intensitätsverteilung. Die Terme der Linien sind dabei in der von Meggers (Proc. Nat. Acad. Amer. 11. S. 43. 1925) angegebenen übersichtlichen Weise durch horizontale bzw. schräge Striche gekennzeichnet, deren Schnittpunkt die zugehörige Kombinationslinie angibt.

1. Multiplett 21 Mn: 4018—4083 ÅE.
2. Multiplett 16 Mn: 4455—4462 ÅE.
   Die engen D-Aufspaltungen sind nicht eingetragen.
3. Multiplett 15 Ti: 4512—4555 ÅE.
   Man beachte die Symmetrie in den Satelliten.
4. Multiplett 22 V: 4379—4429 ÅE.
   Man beachte die starken Intensitätsunterschiede zwischen Hauptlinien und Satelliten.
5. Multiplett 8 Cr: 5247—5409 ÅE.
   Der obere Teil der Aufnahme enthält das kontinuierliche Vergleichsspektrum.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Ausführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht. Ihr sei auch an dieser Stelle dafür gedankt. Mein besonderer Dank gilt auch dem Direktor des Physikalischen Instituts Prof. Konen, der mir alle erforderlichen Mittel bereitwillig zur Verfügung stellte.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, Sept. 1926.

(Eingegangen 19. September 1926)

4. *Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum;* *von Aurel Wintner*

(Zweite Mitteilung)[1])

Die kleinen freien Schwingungen eines unendlichen Kristallgitters werden durch ein unendliches Differentialsystem vom Typus

$$(1) \qquad \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_k [f]_{|i-k|} x_k \qquad \left(\sum_k = \sum_{k=-\infty}^{+\infty}\right)$$

definiert, wobei die $[f]_m$ reelle Konstanten bedeuten; $[f]_0 = 0$, da die Partikel auf sich selbst nicht wirken. In I habe ich gezeigt, daß (1) gewisse Normalschwingungen besitzt, wenn die Matrix $\|[f]_{|i-k|}\|$ im Hilbertschen Sinne beschränkt ist, d. h. wenn $2\sum_{m=1}^{\infty}[f]_m \cos 2\pi m v$ die Fourierreihe einer in die Klasse B der beschränkten[2]) Funktionen gehörenden Funktion $f(v)$ ist; auch habe ich erwähnt, daß diese Bedingung schon bei ein-

1) Die erste, die in den Ann. d. Phys. 81. S. 577. 1926 erschienen ist, soll der Kürze halber mit I zitiert werden. Es sei hier erwähnt, daß in I $\log r$ die Elementarkraft und $\int \log r\, dr$ das Elementarpotential ist; unnötig zu bemerken, daß in dem dortigen eindimensionalen Falle nur dieser Ansatz berechtigt ist, da der Ebene $1/r$ und dem Raume $1/r^2$ als Elementarkraft nur so zukommen kann. Ich habe aber inzwischen eingesehen, daß jenes Beispiel nichtssagend ist, da ich die Matrix als symmetrisch annehme, als ob es sich nicht um ein verzerrtes Gitter, sondern um ein nichtverzerrtes lineares System handeln würde, und da andererseits die schiefsymmetrische (alternierende) Matrix $\left\|\frac{1}{i-k}\right\|$ (bedingt, d. h. nicht absolut) beschränkt ist. Übrigens fällt die mathematische Behandlung des verzerrten Falles nicht schwieriger aus, wie es aus den Ausführungen von D. Hilbert, Gött. Nachr. 1906. S. 216—218 hervorgeht; vgl. O. Toeplitz, Math. Ann. 70. S. 351 bis 376. 1911.

2) Von einer additiven Nullfunktion soll immer abgesehen werden.

fachen Beispielen nicht erfüllt ist.[1]) Ich will hier solche Eigenschwingungen behandeln, die zum Typus dieser nichtbeschränkten Matrizen gehören. Die Untersuchung subsumiert sich dem am Ende von I formulierten Prinzip, es ist aber hier noch möglich, die Existenz der Lösung direkt zu beweisen, so daß wir uns der Approximation nur zur expliziten Bestimmung der Normalschwingungen bedienen werden.

Ich erhalte nicht „singuläre" Grundlösungen, d. h. die von Born[2]) betrachteten *freien* ebenen Wellen, sondern eine „allgemeine" Lösung mit den unendlich vielen willkürlichen Anfangswerten, deren Gesamtheit aus Konvergenzgründen gewissen Ungleichungen zu genügen hat, welche bewirken, daß die Lösung eine Eigenschwingung ist im Sinne des Zusatzes von I, und davon ist bei den Wellenlösungen und bei einer räumlichen Periodizität keine Rede. Mit Rücksicht auf die Formel (4), (5) von I kann man diese Wellenlösungen als Differentiallösungen des obigen Differentialsystems (1) be-

---

1) Um Irrungen vorzubeugen, sei ausdrücklich betont, daß dieser Sachverhalt mit dem bekanntlich höchstens bedingten (nämlich auf der Neutralität beruhenden) Konvergenzcharakter der gittertheoretischen Probleme eigentlich nichts zu tun hat. Denn es ist zwar wahr, daß die Matrix derart gewählt werden kann, daß sie beschränkt, jedoch nicht absolut beschränkt ist, d. h. daß es vorkommen kann, daß $\sum_{m=1}^{\infty} [f]_m \cos 2\pi m v$ zu B gehört und $\sum_{m=1}^{\infty} |[f]_m| \cos 2\pi m v$ nicht (vgl. O. Toeplitz, Gött. Nachr. 1910, S. 488—506), und man kann sogar auf Grund der Beschränktheit der überall endlichen Bilinearformen (vgl. E. Hellinger und O. Toeplitz, Math. Ann. 69. S. 163—69. 1910) mit leichten Beispielen gezeigt werden, daß z. B. der von mir bewiesene allgemeine Existenzsatz (Ztschr. f. Phys. 37. S. 225—29. 1926) *tatsächlich* außerhalb der Tragweite des Majorantenprinzips gelegen ist, in dem Sinne, daß die Bedingungsgleichungen bei dem besten Majorantensystem von (1) für die Entwicklungskoeffizienten der $x_i(t)$ von einer gewissen Stelle ab den Wert $+\infty$ liefern (die Sache erklärt sich, wenn man die beste Majorante der Lösung eines Systems mit der Lösung des zugehörigen besten Majorantensystems nicht verwechselt). Man beachte aber erstens, daß das Majorantenprinzip auch in I nicht herangezogen ist, zweitens, daß durch die Heranziehung davon das Verhalten der Singularität überhaupt nicht verschlechtert wird, vgl. M. Born, Enc. d. Math. Wiss. Bd. V, 3. S. 721, Formel (407).

2) M. Born, a. a. O., S. 575 u. 723, Fußnote 257.

zeichnen und dem entsprechend sagen, daß die Bornsche Behandlung vermittelst den Wellenlösungen und die Ersetzung des unendlichen Gitters durch das zyklische in einem gewissen Sinne auf der Toeplitz-Hellingerschen Beherrschung der Laurentschen Spektralmatrizen beruht. Die Existenz von Differentiallösungen eines solchen Differentialsystems liegt formell nach der Theorie der quadratischen Formen auf der Hand und zwar sind die Wellenlösungen von (1) nach Born durch die beiden Parameter Wellenlänge und Wellennormale bis auf *endlich viele* Integrationskonstanten festgelegt. Will man von den Wellenlösungen zu der allgemeinen Lösung aufsteigen, so sind gemäß dem Superpositionsprinzip in bezug auf die Parameter Integrationen auszuführen und schon wegen des Auftretens von Singularitäten bei diesen Parametern und wegen den differentiellen Orthogonalitätsrelationen bedarf es einer näheren Untersuchung, welche und ob sämtliche Eigenschwingungen auf diesem Wege erhalten werden können; darauf bezieht sich meine Bemerkung in I S. 584 („und fragt nicht danach ...“). Auf Grund der Behandlung vermittelst den Eigenschwingungen ergibt sich eine befriedigende Antwort. — Umgekehrt, durch weitere Verfolgung der Vergleichung der beiden Methoden müßte sich die mathematische Behandlung der Wellenlänge auf Grund der Spektralmatrix ergeben. Es wäre dann vielleicht möglich, eine sinngemäße statistische Übersetzung der Anfangswerte vorzunehmen.

Die Verallgemeinerung gegenüber I, die wir zu behandeln haben, besteht darin, daß wir nicht voraussetzen, daß $f(v)$ zu B gehört. Ist $f(v)$ derart, daß die Laplacesche Bedingung

$$\int_0^1 |f(v)|^n \, dv \leqq n! \, \Omega^n \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2}$$

erfüllt ist, wobei Ω eine von n unabhängige, sonst beliebige Schranke bedeutet, so sagen wir, daß $f(v)$ zur Klasse L_Ω gehört und wir sagen, daß $f(v)$ zur Klasse L gehört, wenn es zu irgendeinem gehörig gewählten L_Ω gehört. In L sind gewisse milde Unendlichkeitsstellen zugelassen. Bedeutet Q die Klasse der quadratisch integrierbaren Funktionen, so können wir zusammenfassend sagen, daß L eine echte Oberklasse von B, und Q eine echte Oberklasse von L ist. Denn die Funktionen

von L sind nach Definition nicht nur quadratisch, sondern auch unbegrenzt, d. h. auf beliebig hohen Potenzen integrierbar, was für die unten folgenden sehr wichtig ist; es besagt nämlich, daß jede Potenz der zu L gehörigen Funktion quadratisch integrierbar ist, so daß die Quadratsumme der Fourierkoeffizienten der Potenz konvergiert; die Umkehrung davon gilt nicht, wir werden vielmehr bei den schrittweisen Annäherung a priori nur behaupten können, daß $\varphi_n(v)$ (siehe unten) nach dem Riesz-Fischerschen Satz in Q eindeutig festgelegt ist, und die bei dem nächsten Schritte der vollständigen Induktion notwendige Integrabilitätseigenschaft ergibt sich nur aus den expliciten Formen. — Zu L gehören wegen

$$\int_0^1 (-\log v)^n \, dv = \Gamma(n+1)$$

z. B. die stückweise regulären Funktionen mit endlich vielen logarithmischen [1]) Singularitäten und nach I S. 584 ist eben dies, was wir brauchen. Wir verstehen von jetzt an unter Funktionen von v nur solche, die nach 1 periodisch sind und zu L gehören, was nicht wiederholt werden soll. Es überträgt sich alles ohne Schwierigkeit auf die Ebene und auf den Raum, *wenn* das Anwachsen der Anzahl der Dimensionen den Schritt hält mit dem der von ihr abhängigen „schlimmsten" noch erlaubten Singularität.

Man setze zur Abkürzung allgemein

$$M(f) = \int_0^1 f(v)\, dv; \quad e_m(v) = e^{2\pi m v \sqrt{-1}}, \quad m = 0, \pm 1, \ldots;$$

$$[f]_m = M(f e_{-m}).$$

$[f]_m = [f]_{|m|}$ (für jedes m) besagt, daß die Funktion $f(v)$ gerade ist (sie braucht nicht reellwertig zu sein). Aus der Vollständigkeitsrelation

$$M(f_1 f_2) = \sum_k [f_1]_{-k} [f_2]_k \quad \text{folgt wegen} \quad [f_1 e_{-i}]_{-k} = [f_1]_{i-k}$$

ihre Verallgemeinerung

$$M(f_1 f_2 e_{-i}) = \sum_k [f_1]_{i-k} [f_2]_k.$$

---

1) Gemeint ist natürlich nicht $\frac{1}{\log(1-s)}$, sondern $\log s$ bei $s \to +0$.

Es seien $\varphi_0(v)$ und $\varphi_1(v)$ willkürlich gegebene Funktionen; wir wollen zunächst die Funktionen

$$\varphi_n(v), \qquad n > 1$$

derart bestimmen, daß die Potenzreihen

$$(3) \qquad x_i(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[\varphi_n]_i}{n!} t^n \qquad (x_i(0) = [\varphi_0]_i, \ \dot{x}_i(0) = [\varphi_1]_i)$$

das Differentialsystem

$$(1') \qquad \ddot{x}_i = \sum_k [f]_{i-k} x_k \qquad (i = 0, \pm 1, \ldots)$$

befriedigen. Es ergibt sich formell, daß für jedes $n (\geqq 0)$

$$(4) \qquad [\varphi_{n+2}]_i = \sum_k [f]_{i-k} [\varphi_n]_k,$$

das heißt

$$[\varphi_{n+2}]_i = \boldsymbol{M}(f \varphi_n e_{-i}) = [f \varphi_n]_i,$$

also

$$[\varphi_{n+4}]_i = \sum_k [f]_{i-k} [\varphi_{n+2}]_k = \sum_k [f]_{i-k} [f \varphi_n]_k$$
$$= \boldsymbol{M}(f f \varphi_n e_{-i}) = [f^2 \varphi_n]_i$$

und allgemein

$$[\varphi_{n+2\nu}]_i = [f^\nu \varphi_n]_i,$$

mithin

$$[\varphi_{2n}]_i = [f^n \varphi_0]_i, \quad [\varphi_{2n+1}]_i = [f^n \varphi_1]_i \qquad i = 0, \pm 1, \ldots$$

ist, so daß

$$(5) \qquad \varphi_{2n}(v) \equiv (f(v))^n \varphi_0(v), \qquad \varphi_{2n+1}(v) \equiv (f(v))^n \varphi_1(v).$$

Allerdings haben wir nur formell gerechnet, man kann jedoch offenbar die Sache auf die Gestalt einer vollständigen Induktion bringen. — Wie man sich leicht überzeugen kann (vgl. (1') mit (2)), können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit voraussetzen, daß $|t| < 1$. Dann ist, wenn

$$\bar{x}_i(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|[\varphi_n]_i|}{n!} t^n$$

gesetzt wird,

$$\sum_i |\bar{x}_i(|t|)|^2 \leqq \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \left| \frac{[\varphi_n]_i \sqrt{t^n}}{n!} \right|^2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} |\sqrt{t^n}|^2$$
$$= \frac{1}{1-|t|} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|t|^n}{(n!)^2} \sum_i |[\varphi_n]_i|^2.$$

Da $\sum_i |[\varphi_n]_i|^2$ nach Bessel (bis auf einen absolut festen Faktor)

vermittelst $M(|\varphi_n|^2)$ abgeschätzt werden kann, so haben wir uns nur noch mit der Summe

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{|t|^n}{(n!)^2} M(|\varphi_n|^2)$$

zu beschäftigen; sie ist nach (5)

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|t|^{2n}}{(2n)!^2} M(|f^n \varphi_0|^2) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|t|^{2n+1}}{(2n+1)!^2} M(|f^n \varphi_1|^2).$$

Die erste der beiden letzten Summen (die ungerade läßt sich ebenso behandeln) ist mit Rücksicht auf die Schwarzsche Ungleichung und laut (2)

$$\leqq \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|t|^{2n}}{(2n)!^2} \sqrt{M(|f|^{4n}) M(|\varphi_0|^4)}$$

$$\leqq \sqrt{M(|\varphi_0|^4)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|t|^{2n} \sqrt{(4n)!\, \Omega^{4n}}}{(2n)!^2}$$

$$\leqq \sqrt{M(|\varphi_0|^4)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|4t^2 \Omega^2|^n}{(2n)!} < +\infty ,$$

womit die (eindeutige) Existenz der Lösung (3) bewiesen ist.[1]) Denn aus

$$\sum_i |\bar{x}_i(|t|)|^2 < +\infty \quad \text{und} \quad \sum_k |[f]_{i-k}|^2 = \sum_k |[f]_k|^2 < +\infty$$

folgt, daß die Umordnung der Doppelsumme

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \sum_k [f]_{i-k} [\varphi_n]_k ,$$

welche beim Übergang von (4) zu (1') vorzunehmen ist, ihrer absoluten Konvergenz zufolge erlaubt ist.

Durch die obigen wird es ermöglicht, zur expliciten Darstellung der Normalschwingungen und der allgemeinen Lösung überzugehen. Wir setzen zur Abkürzung

$$x_i(t) = x_i(t; f; \varphi_0; \varphi_1); \qquad \omega_i^{(k)}(t) = x_i(t; f; e_k, 0);$$

$$\omega_i^{[k]}(t) = x_i(t; f; 0, e_k).$$

Es sollen t, φ_0, φ_1 festgehalten werden, so daß $x_i = x_i(f)$.

1) Es geht aus dem Beweise hervor, daß die eindeutige Existenz von (3) auch dann besteht, wenn an Stelle von (2) nur eine allgemeinere Abschätzung erfüllt ist. Der Grenzfall ist $\log^2 s$.

Wir erklären in L das Grenzelement folgendermaßen: $f_1(v)$, $f_2(v)$, $f_3(v)$, ... geht für $l \to +\infty$ nach $f(v)$, wenn die $f_l(v)$ zu einem von l unabhängigen L_Ω gehören und $M(|f-f_l|^2)$ mit l^{-1} nach Null geht. Es heiße eine Funktionale $\Phi(f)$ in L vollstetig, wenn sie auf jedem festem L_Ω beschränkt ist und $\Phi(f)-\Phi(f_l)$ immer nach Null geht, wenn $f_l(v)$ für $l \to +\infty$ nach $f(v)$ geht. Wir behaupten, daß $x_i(f)$ (i ist fest) vollstetig ist. Mit Rücksicht auf die obigen Abschätzungen (man setze nur $\sum_{n=N}^{\infty}$ an Stelle von $\sum_{n=0}^{\infty}$) reduziert sich die Aufgabe darauf, zu beweisen, daß jedes $[\varphi_m]_l$, wobei auch m fest ist, vollstetig ist. Für $m=2$ und $m=3$ ist dies aber mit Rücksicht auf (4) nach der Hilbert-Riesz-Fischerschen Theorie trivial (denn z. B. aus $\sum_k |[\varphi_0]_k|^2 < +\infty$ folgt, daß die Linearform $\sum_k [\varphi_0]_k y_k$ vollstetig ist, und diese Hilbertsche Vollstetigkeit ist, wenn $y_k = [f]_{i-k}$ gesetzt wird, in Q bekanntlich mit der Mittelkonvergenz $M(|f-f_l|^2) \to 0$ äquivalent; n. b., der Auswahlsatz besteht in L nicht) und für $m > 3$ ergibt es sich ebenfalls aus (4) auf Grund einer vollständigen Induktion (es handelt sich, kurz gesagt, um eine Iteration von linearen vollstetigen Funktionalen). — Ebenso beweist man, daß $x_i(t)$ bei festem t, f, i von $\varphi_0(v)$ und $\varphi_1(v)$ vollstetig abhängt, so daß die Zerlegung I (4) auch jetzt besteht, wenn man entsprechende Annahmen macht über die Anfangswerte.

Es sei wieder $\varphi_0(v)$, $\varphi_1(v)$, t festgehalten, und es bewege sich die Funktion $f(v)$, von welcher wir jetzt wieder voraussetzen, daß sie reellwertig und gerade sei; um feste Vorstellungen zu haben, soll sie etwa aus endlich vielen analytischen Stücken bestehen (sie gehört zu L und sie kann dabei z. B. endlich viele logarithmische Unendlichkeitsstellen haben) und sei derart, daß sie im Falle der Beschränktheit kein diskontinuierliches, d. h. Punkt- oder Häufungsspektrum besitzen würde. Ist $f_l(v)$ von derselben Beschaffenheit wie $f(v)$, und zugleich auch beschränkt, so gilt nach I

$$(6)\quad \begin{cases} {}^{l}\omega_i^{(k)}(t) = \int_{\mathfrak{E}_l} \cos \dfrac{t}{\sqrt{-\mu}}\, d\,{}^{l}\sigma_{ik}(\mu); \\ {}^{l}\omega_i^{[k]}(t) = \int_{\mathfrak{E}_l} \sqrt{-\mu}\, \sin \dfrac{t}{\sqrt{-\mu}}\, d\,{}^{l}\sigma_{ik}(\mu). \end{cases}$$

Es bedeutet hierbei $\mathfrak{S}_l$ das Spektrum in der Hilbertschen Normierung, d. h. den Wertevorrat der Funktion $1/f_l(v)$, so daß der Punkt $\mu = 0$ in B (und nur in B) außerhalb von $\mathfrak{S}_l$ gelegen ist; $\|{}^l\sigma_{ik}(\mu)\|$ ist die Spektralmatrix (die dabei an sich unbestimmte orthogonale Substution der Variablen ist durch die Toeplitz-Hellingersche Regel festzulegen.) Alle diese Begriffe können nun leicht ersichtlich auch im Falle von $f(v)$ erklärt werden. Die einzeln beschränkten Funktionen $f_l(v)$ seien derart gewählt, daß sie mit unbegrenzt wachsendem l nach $f(v)$ gehen und abgesehen von den (von l abhängigen) unmittelbaren Umgebungen der Unendlichkeitsstellen von $f(v)$ sei $f_l(v) \equiv f(v)$. Man ersieht so, daß nicht nur

$$ {}^l\omega_i^{(k)} \longrightarrow \omega_i^{(k)}, \quad {}^l\omega_i^{[k]} \longrightarrow \omega_i^{[k]} $$

für $l \to \infty$, sondern daß auch die Darstellung (6) auch jetzt besteht, in dem Sinne, daß in (6) der Zeiger l unterdrückt werden darf. Insbesondere ist damit die Konvergenz dieser bei $\mu = 0$ gewiß uneigentlichen Integrale bewiesen. Es wäre interessant, wenn von diesen Transzendenten auf Grund ihrer obigen mechanischen Einführung durch ein Laurentsches Differentialsystem Oszillationstheoreme (Realität und Verteilung der Nullstellen) gefunden werden könnten.[1])

Zusatz bei der Korrektur (1. Oktober 1926)

Da wir [abgesehen von dem mit dem Ansatz (3) mitgeführten Divisoren $n!$, d. h. von einer Laplaceschen Transformation] nur mit der Hilbertschen Partialbruchzerlegung des Matrixenelementes der Reziproke zu tun haben, welches seinerseits (unter selbstverständlichen Voraussetzungen) als ein solches Integral betrachtet werden kann, dessen Entwicklung in ein Kettenbruch und in eine asymptotische Reihe von der Stieltjesschen Theorie studiert wird (n. b., auch bei uns braucht nicht die Matrix beschränkt zu sein), so wird dem Kenner der Literatur der Anschluß von meinen Rechnungen

1) Mit derartigen Problemen haben sich A. Hurwitz und Hr. G. Pólya befaßt, vgl. G. Pólya, Math. Ztschr. 2. S. 352—83. 1918.

an die Theorie der Kettenbrüche auf der Hand liegen; für den Fall der nicht beiderseits unendlichen Integrationsgrenzen vgl. z. B. die obige vorletzte Fußnote mit dem Konvergenzsatz von Hrn. H. Hamburger[1]), welchen Hr. T. Carleman[2]) noch verallgemeinert hat.

Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß man sich bei der Behandlung der erzwungenen Schwingungen von (1), d. h. bei der der Dispersion, mit der oben angedeuteten mathematischen Schwierigkeit der Wellenmethode noch in erhöhtem Maße begegnet, da es dabei, wie bekannt, in dem Integrand *formell* Schwebungsdivisoren, also geradezu rationale Singularitäten eintreten; daß sie sich tatsächlich fortheben, läßt sich zeigen mit der obigen Methode der unbestimmten Koeffizienten und mit expliziter Heranziehung der verhüllt auch oben verwendeten Laplaceschen Transformation[3]) kann man sogar auch geschlossene Ausdrücke erhalten.[4]) [5])

---

1) Math. Ztschr. 4. S. 186—222. 1919.

2) Verhandlungen des fünften skandinavischen Mathematikerkongresses in Helsingfors 1922, S. 186—188.

3) Vgl. F. Bernstein u. G. Doetsch, Math. Ztschr. 22. S. 285 bis 292. 1925.

4) Wir haben vorausgesetzt, daß $f(v)$ endlich viele, höchstens solche Unendlichkeitsstellen hat, wie $(\log s)^{\alpha}$ mit $0 \leqq \alpha \leqq 1$ bei $s = +0$. Ist $1 < \alpha < 2$, so bleibt der Existenzbeweis für die ganze t-Ebene in Kraft, während im Grenzfalle $\alpha = 2$ nur für einen hinreichend kleinen t-Kreis und bei $\alpha > 2$ können die Reihen (3) offenbar den Konvergenzradius Null haben; da diese Reihen auch dann eindeutig berechnet werden können, so könnte man versuchen, sie zur Gewinnung von nichtholomorphen Lösungen vermittels den Borelschen exponentiellen Methoden zu summieren, wenigstens im „stabilen" Falle $\mu \leqq 0$.

5) Der oben nicht näher ausgeführte Beweis der Behauptung, nach welcher $[\varphi_m]_t$ bei festem φ_0, φ_1, m, t von f vollstetig abhängt, ergibt sich mit Heranziehung der Schwarzschen Ungleichung (unmittelbarer als oben angedeutet) aus der vor (5) erhaltenen Darstellung von $(\varphi_m)_t$, wenn man beachtet, daß $(f - f_l)$ in $(f^n - f_l^n)$ aufgeht. Unnötig zu bemerken, daß in I vorausgesetzt ist, daß die $f_l(v)$ *gleichmäßig* beschränkt sind; sonst ist der Beweis, der auf $M \leqq 1$ beruht, geradezu falsch; ein Mißverständnis ist jedoch nicht zu befürchten, mit Rücksicht auf die übliche Definition des Grenzelementes in B. Vgl. z. B. H. Steinhaus, Math. Ztschr. 5. S. 187, 190. 1919.

(Eingegangen 12. September 1926)

5. *Zur gastheoretischen Begründung der Stokes-Cunninghamschen Formel; von Th. Sexl*

Bereits J. Weyssenhoff[1]) hat „auf die äußerst schwachen theoretischen Grundlagen der so oft angewandten Stokes-Cunninghamschen Formel hingewiesen", ohne jedoch diese Ansicht näher zu begründen. Darüber hinausgehend soll im ersten Teile vorliegender Untersuchung gezeigt werden, daß die Stokes-Cunninghamsche Formel unhaltbar ist. Im zweiten Teile werden positive Betrachtungen angegeben, die zur strengen gastheoretischen Begründung einer mit der Stokes-Cunninghamschen formal identischen Formel führen, deren Konstante jedoch eine gänzlich andere physikalische Bedeutung hat.

Bekanntlich handelt es sich um folgendes Problem: Es soll der Widerstand berechnet werden, den eine unter dem Einfluß einer konstanten Kraft $\mathfrak{K}$ mit konstanter Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ in einem unbegrenzten inkompressiblen Medium mit dem Koeffizienten der inneren Reibung μ sich „langsam" bewegende Kugel vom Radius a erfährt. Da bei dieser Problemstellung die Mediumsbewegung in bezug auf ruhende Achsen nicht stationär sein kann, pflegt man das Problem durch ein analoges zu ersetzen, indem man die Kugel als im Koordinatenursprung ruhend und das Medium als im Unendlichen mit der konstanten Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ strömend annimmt. Wir betrachten von vornherein die Verhältnisse in Gasen. Der Radius der Kugel kann nun groß, vergleichbar oder klein gegen die mittlere freie Weglänge l des Gases sein. Dies bedingt eine Dreiteilung des Problems.

Gehen wir zunächst allgemein vor, so haben wir nach dem

1) J. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. 62. S. 1. 1920.

Geschwindigkeitsverteilungsgesetz[1]) $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$ in einem sich mit beliebiger makroskopischer Geschwindigkeit u_0, v_0, w_0 bewegenden Gase zu fragen. Diese Frage wurde von Boltzmann[2]) beantwortet. Boltzmann erhielt als Lösung seiner partiellen Differentialgleichung:

$$f = f^{(0)}(1 + b_{11}\,\mathfrak{x}_0^2 + b_{22}\,\mathfrak{y}_0^2 + b_{33}\,\mathfrak{z}_0^2 + b_{12}\,\mathfrak{x}_0\,\mathfrak{y}_0 + b_{13}\,\mathfrak{x}_0\,\mathfrak{z}_0 + b_{23}\,\mathfrak{y}_0\,\mathfrak{z}_0),$$

worin

$$f^{(0)} = e^{a - h(\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2)}, \quad \mathfrak{x}_0 = \xi - u_0, \quad \mathfrak{y}_0 = \eta - v_0, \quad \mathfrak{z}_0 = \zeta - w_0,$$

$$b_{11} = \frac{2\mu}{3}\,\frac{2}{\varrho}\left(\frac{m}{2kT}\right)^2 \operatorname{div} \mathfrak{v}_0 - \frac{2}{\varrho}\left(\frac{m}{2kT}\right)^2 2\mu\,\frac{\partial u_0}{\partial x}$$

$$= -\frac{2h^2}{\varrho}(p_{xx} + p) = -\frac{2h^2}{\varrho}\,p'_{xx},$$

$$b_{22} = -\frac{2h^2}{\varrho}\,p'_{yy},$$

$$b_{33} = -\frac{2h^2}{\varrho}\,p'_{zz}$$

und

$$b_{12} = -\frac{2}{\varrho}\left(\frac{m}{2kT}\right)^2 2\mu\left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y}\right) = -\frac{2h^2}{\varrho}\cdot 2p_{xy},$$

$$b_{23} = -\frac{2h^2}{\varrho}\cdot 2p_{yz},$$

$$b_{31} = -\frac{2h^2}{\varrho}\cdot 2p_{zx}$$

bedeuten.

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Veränderlichkeit von h, a, u_0, v_0, w_0 als Funktionen von x, y, z, t (d. h. ihre Differentialquotienten nach diesen Variablen) klein sind. Dies ist bei dem Problem der langsamen Bewegung erfüllt. Die Forderung der Langsamkeit der Bewegung ermöglicht außerdem die Entwicklung der Exponentialfunktion $f^{(0)}$ in eine Reihe nach u_0, v_0, w_0, wobei nach dem ersten Gliede abgebrochen werden kann, da Quadrate und Produkte dieser Größen vernachlässigt werden können. Überdies gewährleistet sie die Erfüllung der

---

1) x, y, z Koordinaten eines Moleküls, ξ, η, ζ Geschwindigkeitskomponenten des betreffenden Moleküls in den Koordinatenrichtungen, t Zeit.

2) L. Boltzmann, Vorl. über Gastheorie, 8. Aufl., S. 185, 1923; Joh. Ambr. Barth, Leipzig.

Inkompressibilitätsbedingung $\operatorname{div} \mathfrak{v}_0 = 0$, denn die Kontinuitätsgleichung geht für den stationären Zustand in

$$\operatorname{div}(\varrho \mathfrak{v}_0) = \varrho \operatorname{div} \mathfrak{v}_0 + \mathfrak{v}_0 \cdot \operatorname{grad} \varrho = \varrho_0 \operatorname{div} \mathfrak{v}_0 + \varrho' \operatorname{div} \mathfrak{v}_0 + \mathfrak{v}_0 \cdot \operatorname{grad} \varrho' = \operatorname{div} \mathfrak{v}_0 = 0$$

über, da Glieder zweiter Ordnung in den Geschwindigkeiten vernachlässigt werden sollen. [$\varrho_0 = \text{const}$; $\varrho' = \varrho'(u_0, v_0, w_0)$; $\varrho = \varrho_0 + \varrho'$.]

Das gesuchte Geschwindigkeitsverteilungsgesetz wird daher:

$$f = A e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} \Big[1 + 2h(u_0 \xi + v_0 \eta + w_0 \zeta) - \frac{2h^2}{\varrho}(p'_{xx} \xi^2 + p'_{yy} \eta^2 + p'_{zz} \zeta^2 + 2p_{xy} \xi \eta + 2p_{yz} \eta \zeta + 2p_{zx} \zeta \xi)\Big].$$

Dieses Verteilungsgesetz wurde kürzlich von Epstein[1]) nach einer von der Boltzmannschen Methode gänzlich verschiedenen Methode bestätigt. Allerdings hat Boltzmann sein Verteilungsgesetz unter der Voraussetzung abgeleitet, daß sich die Moleküle mit einer der 5-ten Potenz der Entfernung verkehrt proportionalen Kraft abstoßen. Doch fällt diese Voraussetzung im endgültigen Verteilungsgesetz heraus, da sie ersichtlicherweise nur den gastheoretischen Wert von μ beeinflußt.

Es sind nun drei Fälle zu unterscheiden.

1. $a \ll l$. Der Radius a der Kugel ist so klein gegenüber der mittleren freien Weglänge l des Gases, daß im Gase keine Druck- und Zugspannungen auftreten und das Gas als mit konstanter Geschwindigkeit bewegt betrachtet werden kann. u_0, v_0, w_0 sind also in diesem Falle konstant, $b_{ik} = 0$ oder $p'_{xx} = \ldots = p_{xz} = 0$. Das Verteilungsgesetz nimmt die einfache Gestalt an:

$$f = A e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}[1 + 2h(u_0 \xi + v_0 \eta + w_0 \zeta)].$$

2. $a \gg l$. Der Radius der Kugel ist groß gegenüber der mittleren freien Weglänge. Die Kugel ruft Druck- und Zugspannungen im Gase hervor. $b_{ik} \neq 0$ und u_0, v_0, w_0 sind Funktionen von x, y, z, t.

3. $\frac{a}{l} \sim 1$. Radius und freie Weglänge sind von derselben Größenordnung. In diesem Falle harrt das Problem noch seiner theoretischen Lösung.

---

1) P. S. Epstein, Phys. Rev. 23. S. 710. 1924.

Cunningham[1]) setzt voraus $a \ll l$, behandelt also den ersten Fall und berechnet zunächst den Impuls, den die Kugel erfährt. Für den Fall elastischer Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und Kugel erhält er den bereits von Langevin[2]) angegebenen Ausdruck

$$\boxed{J = \frac{4\pi}{3} N m \bar{c} a^2 \mathfrak{v} = \frac{6\pi\mu a^2}{(A+D) l} \mathfrak{v}},$$

worin $A + D = \frac{9\varkappa}{2} = 1{,}575$ bedeutet.[3]) ($\varkappa$.. Proportionalitätsfaktor im Reibungskoeffizienten $\mu = \varkappa \varrho \bar{c} l$.) Weiter schließt er folgendermaßen (a. a. O., S. 360):

„We may obtain now a modification of the law, taking into account the machinery by which the transfer of momentum from particle to fluid takes place. This is not considered in the ordinary hydrodynamical investigation. Instead, a kinematic assumption is made, namely, that the mass velocity in the neighbourhood of the particle is V. Let us assume, in place of this, that the mass velocity is kV. Then the rate of dissipation of momentum on the hydrodynamical theory is $6\pi\mu a k V$, a being used now for the effective radius of the particle, inasmuch as it assumed to be large compared with the molecule. In the steady motion this diffusion of momentum must just balance the momentum communicated by the particle to the gas. Taking M large compared with m, this is, from the above formula

$\frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi m}{h}} a^2 n (V - kV)$. Hence $6\pi\mu a k V = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi m}{h}} a^2 n (V - kV)$."

Diese Gleichung ergibt den Wert für k und man erhält so die bekannte Formel $J = \dfrac{6\pi\mu a}{1 + (A+D)\frac{l}{a}} \mathfrak{v}$, wobei $A + D$ den oben angegebenen Wert hat.

---

1) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (1) 83. S. 357. 1910.

2) P. Langevin, Ann. d. Ch. et d. Phys. 5. S. 245. 1905.

3) Bei Cunningham findet man den Wert $\dfrac{1{,}63}{f + 2(1-f)}$ angegeben. Dieser Wert ist nach F. Zerner, Phys. Ztschr. 20. S. 546. 1919 in den oben angegebenen Wert zu korrigieren.

Ersichtlicherweise ist aber diese Schlußweise hinfällig, denn sie widerspricht den gemachten Voraussetzungen. Denn bei einer Kugel, die voraussetzungsgemäß so klein sein soll, daß sie keine Zug- und Druckspannungen im Gase hervorruft, kann weder von einer von der Kugel mitgeführten Gasschicht gesprochen werden noch dürfen auf diese Gasschicht hydrodynamische Formeln angewandt werden, wobei noch überdies der Radius der mitbewegten Gasschicht gleich dem der Kugel gesetzt werden muß. *Die Formel* $\frac{6\pi\mu a}{1+(A+D)\frac{l}{a}}$ *kann also nicht aufrecht erhalten werden.*

Aus dem bereits Gesagten dürfte es wohl genügend klar sein, innerhalb welcher Grenzen der Langevin-Cunninghamsche Ausdruck $\frac{6\pi\mu a^2}{(A+D)l}\cdot\mathfrak{v}$ angewandt werden kann. Der Genauigkeit halber sei noch erwähnt, daß bei kleinsten Radien die bekannten Lenardschen Korrekturen anzubringen sind.

Wir wenden uns nun positiven Betrachtungen zu und wollen zeigen, wie man in einwandfreier Weise zu der Cunninghamschen Bauart des Widerstandsfaktors gelangen kann. Wir betrachten den zweiten der oben unterschiedenen drei Fälle, setzen also voraus, daß der Kugelradius groß gegen die mittlere freie Weglänge ist, so daß also die Kugel Zug- und Druckspannungen im Gase hervorruft. Das Verteilungsgesetz im freien Gase lautet:

$$f = Ae^{-h^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\left[1+2h(u_0\xi+v_0\eta+w_0\zeta)-\frac{2h^2}{\varrho}(p'_{xx}\xi^2+\cdots+2p_{xz}\zeta\xi)\right],$$

wobei für den stationären Zustand die Abhängigkeit der Größen A, h, u_0, v_0, w_0, p'_{xx}, $\ldots$, p_{xz} von t wegfällt.

Sind nun ϑ und φ Polarwinkel gegen die Richtung, in der das Gas im Unendlichen strömt, und orientieren wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem in bezug auf ein Oberflächenelement der Kugel $dF = a^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$ so, daß die x-Achse in die Richtung der äußeren Flächennormalen zeigt, während die y-Achse senkrecht dazu in der durch die äußere Flächennormale und die $\mathfrak{v}$-Richtung gelegten Ebene zu liegen kommt,

so ist der auf das Flächenelement in der Zeiteinheit von den Gasmolekülen in der v-Richtung übertragene Impuls

$$J\,dF = \int m(\xi\cos\vartheta - \eta\sin\vartheta)\,\xi\cdot f\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\cdot dF = \left\{\frac{Nm}{2h}\cos\vartheta - \frac{1}{2}(3p'_{zz}+p'_{yy}+p'_{xx})\cos\vartheta + p_{zy}\sin\vartheta\right\}dF = (p\cos\vartheta - p'_{zz}\cos\vartheta + p_{zy}\sin\vartheta)\,dF = (-p_{zz}\cos\vartheta + p_{zy}\sin\vartheta)\cdot dF,$$

wobei die Relation $p'_{xx}+p'_{yy}+p'_{zz} = \operatorname{div}\mathfrak{v}_0 = 0$ benutzt wurde.

Der gesamte auf die Kugel übertragene Impuls ergibt sich durch Integration über die Kugeloberfläche. Hierzu müssen p_{zz} und p_{zy} als Funktionen von ϑ und φ bekannt sein.[1]) Diese Berechnung erfolgt aus den nach der Boltzmannschen Methode gleichzeitig mit dem Verteilungsgesetz sich ergebenden hydrodynamischen Gleichungen in Verbindung mit der Kontinuitätsgleichung und ergibt je nach den Grenzbedingungen an der Kugeloberfläche verschiedene Resultate.

Welche Grenzbedingungen sind nun vom gastheoretischen Standpunkte aus anzusetzen? Diese Frage beantworten wir, indem wir von den Baule schen[2]) Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen und einer festen Wand ausgehen. Der feste Körper wird als ein schwingendes kubisches Raumgitter aufgefaßt, auf den ein Molekülschwarm mit einer mittleren Geschwindigkeit zufliegt. Von diesen Molekülen stoßen einige einmal, andere zweimal usw. mit den Molekülen des festen Körpers zusammen, während einige Moleküle in das Innere des festen Körpers eindringen und erst nach längerer Zeit den Weg ins Freie wiederfinden. Die sichtbaren Geschwindigkeitskomponenten der auffallenden Moleküle sind u_0, v_0, w_0. Die mittleren sichtbaren Geschwindigkeitskomponenten der einmal mit einem Wandmolekül zusammengerannten Moleküle nach dem Stoß ergeben sich nach Baule aus den Stoßgesetzen zu $u^{(1)} = \alpha u_0$, $v^{(1)} = \alpha' v_0$, $w^{(1)} = \alpha' w_0$. Darin bedeuten α und α' Funktionen der Massen m des Gasmoleküls und m^* des Wandmoleküls, deren explizite Gestalt für das nachfolgende ohne Belang ist. Für die zweimal, drei-

1) Dies bedeutet ersichtlicherweise die Komplikation gegenüber dem Fall $a \ll l$, für den u_0, v_0, w_0 im ganzen Raume konstant sind.

2) B. Baule, Ann. d. Phys. 44. S. 145. 1914.

mal usw. zusammengestoßenen Moleküle folgt dann $u^{(n)} = \alpha^n u_0$, $v^{(n)} = \alpha'^n v_0$ und $w^{(n)} = \alpha'^n w_0$. Werden nun $n^{(1)}$-Moleküle nach einmaligem Zusammenstoß in das Gas zurückgeworfen und allgemein $n^{(n)}$ nach n-maligem, so folgt für die mittleren sichtbaren Geschwindigkeitskomponenten aller von der Wand fortfliegenden Moleküle

$$\bar{u} = \frac{\sum \alpha^n n^{(n)}}{\sum n^{(n)}} \cdot u_0 ,$$

$$\bar{v} = \frac{\sum \alpha'^n n^{(n)}}{\sum n^{(n)}} \cdot v_0 ,$$

$$\bar{w} = \frac{\sum \alpha'^n n^{(n)}}{\sum n^{(n)}} \cdot w_0 .$$

Da die genaue Bestimmung der $n^{(n)}$ mathematisch nicht möglich erscheint, muß man sich mit Baule mit folgender Näherung begnügen: Alle Gasmoleküle, die beim Zusammenstoß mit einem Molekül des obersten Flächengitters eine positive ξ-Komponente erhalten, sollen als nur einmal zusammengestoßen gelten, während alle anderen Moleküle als unendlich oft angestoßen gelten. Mit dieser Annahme wird (α, $\alpha' < 1$)

$$\bar{u} = \frac{\alpha n^{(1)}}{n} u_0 = \alpha \nu u_0 ,$$

$$\bar{v} = \frac{\alpha' n^{(1)}}{n} v_0 = \alpha' \nu v_0 ,$$

$$\bar{w} = \frac{\alpha' n^{(1)}}{n} w_0 = \alpha' \nu w_0 .$$

Es gehören somit von n auffallenden Molekülen νn in die Gruppe der einmal angestoßenen, $(1 - \nu) n$ in die Gruppe der unendlich oft angestoßenen Moleküle. In unmittelbarer Nähe der Wand sind also 3 Molekülgruppen zu unterscheiden. Die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der auf die Wand zufliegenden Moleküle ist:

$$f = N \left(\frac{h}{\pi}\right)^{3/2} e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} \left[1 + 2h(u_0 \xi + v_0 \eta + w_0 \zeta) - \frac{2h^2}{\varrho}(p'_{xx} \xi^2 + \cdots + 2 p_{xz} \zeta \xi)\right],$$

die der einmal mit einem Wandmolekül zusammengerannten Moleküle ist:

$$f' = N'\left(\frac{h}{\pi}\right)^{3/2} e^{-h[(\xi-\alpha u_0)^2+(\eta-\alpha' v_0)^2+(\zeta-\alpha' w_0)^2]}$$

$$= N'\left(\frac{h}{\pi}\right)^{3/2} e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}[1+2h(\alpha u_0\xi+\alpha' v_0\eta+\alpha' w_0\zeta)],$$

die der unendlich oft zusammengestoßenen Moleküle ist:

$$f^* = N^*\left(\frac{h}{\pi}\right)^{3/2} e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}.$$

Im stationären Zustande müssen nun folgende Bedingungen erfüllt sein: 1. muß die Anzahl der auffallenden Moleküle gleich der Anzahl der weggehenden sein; 2. muß die „auffallende" Energie gleich der „weggehenden" Energie sein; 3. müssen in bezug auf Druck- und Zugspannungen die weggehenden Moleküle dieselben Wirkungen hervorrufen wie Moleküle, die nach dem Geschwindigkeitsverteilungsgesetz der auffallenden Moleküle von dem Flächenelement weggehen. Diese Bedingungen liefern die folgenden acht Integrale:

$$(1)\quad -\int_{\xi<0}\xi f\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \int_{\xi>0}\xi(f'+f^*)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta,$$

$$(2)\quad \begin{cases} -\int_{\xi<0}\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\cdot\xi f\,d\xi\,d\eta\,d\zeta \\ \qquad = \int_{\xi>0}\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\cdot\xi(f'+f^*)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta, \end{cases}$$

$$(3)\quad \begin{cases} \int_{-\infty<\xi<+\infty} m\xi\cdot\xi f\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \int_{\xi<0} m\xi\cdot\xi f\,d\xi\,d\eta\,d\zeta \\ \qquad + \int_{\xi>0} m\xi\cdot\xi(f'+f^*)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta \end{cases}$$

und fünf dem letzten analoge.

Von diesen acht Integralen liefern die ersten fünf unter Benützung der Relation $p'_{xx}+p'_{yy}+p'_{zz}=0$ nachfolgende fünf Gleichungen:

$$(1a)\quad N(1-u_0\sqrt{\pi h}) - \frac{Nh}{\varrho}p'_{xx} = N^* + N'(1+\alpha u_0\sqrt{\pi h}),$$

$$(2a)\quad N\left(1-\frac{5}{4}u_0\sqrt{\pi h}\right) - \frac{3}{2}\frac{Nh}{\varrho}p'_{xx} = N^* + N'\left(1+\frac{5}{4}\alpha u_0\sqrt{\pi h}\right),$$

$$(3a)\quad N\left(1+4u_0\sqrt{\frac{h}{\pi}}\right) - 2\frac{Nh}{\varrho}p'_{xx} = N^* + N'\left(1+4\alpha u_0\sqrt{\frac{h}{\pi}}\right),$$

$$(4a)\quad N\left(1+2u_0\sqrt{\frac{h}{\pi}}\right)-2\frac{Nh}{\varrho}p'_{yy}=N^*+N'\left(1+2\alpha u_0\sqrt{\frac{h}{\pi}}\right),$$

$$(5a)\quad N\left(1+2u_0\sqrt{\frac{h}{\pi}}\right)-2\frac{Nh}{\varrho}p'_{zz}=N^*+N'\left(1+2\alpha u_0\sqrt{\frac{h}{\pi}}\right).$$

Falls nun p'_{xx} und $u_0 \neq 0$, führen diese Gleichungen in einfacher Weise zu einem Widerspruch. Sie können also nur zusammenstehen, wenn $u_0 = p'_{xx} = p'_{yy} = p'_{zz} = 0$ und gehen dann alle über in

$$N = N^* + N'.$$

Aus dieser Gleichung folgt $N' = \nu N$ und $N^* = (1-\nu)N$.

Die drei letzten Integrale ergeben

$$(6a)\quad p_{xy} = \frac{\varrho}{\sqrt{\pi h}}\frac{1-\alpha'\nu}{1+\alpha'\nu}\bar{v}_0,$$

$$(7a)\quad p_{xz} = \frac{\varrho}{\sqrt{\pi h}}\frac{1-\alpha'\nu}{1+\alpha'\nu}\bar{w}_0,$$

$$(8a)\quad p_{zy} = 0.$$

Darin bedeuten $\bar{v}_0$ und $\bar{w}_0$ die sichtbaren Geschwindigkeitskomponenten des Gases in unmittelbarer Nähe der Wand. Bezeichnen wir mit β den Koeffizienten der äußeren Reibung, so haben wir für ein *ebenes* Flächenelement den Ansatz gewonnen:

$$u_0 = 0, \quad \bar{v}_0 = \frac{p_{xy}}{\beta} \text{ und } \bar{w}_0 = \frac{p_{xz}}{\beta}.$$

Diese Grenzbedingungen sind mit dem phänomenologischen Ansatz Bassets[1]) identisch, wenn wir $\bar{v}_0$, $\bar{w}_0$ mit den Geschwindigkeiten an der Oberfläche identifizieren.

Übertragen wir nun mit Basset[1]) *hypothetisch* diesen Ansatz für ein *ebenes* Flächenelement auch auf ein Flächenelement mit genügend *großem Krümmungsradius*, so finden wir mit Basset aus den hydrodynamischen Gleichungen

$$p_{xx} = -p + \frac{\frac{3\mu}{\beta a}}{1+\frac{3\mu}{\beta a}}\cdot\frac{2\mu v}{a}\cos\vartheta = -p + \left[\frac{v\,\mu}{a^2}\right],$$

1) A. B. Basset, Hydrodynamics, Vol. II, S. 271.

$$p_{xy} = -\frac{3}{2}\,\frac{v\mu\sin\vartheta}{a}\,\frac{1}{1+\frac{3\mu}{\beta a}} = \left[\frac{vl}{a}\right],^{1})$$

wenn v die Geschwindigkeit im Unendlichen bedeutet.

Im Hinblick auf diese beiden Ausdrücke ist nun der Sinn der oben gefundenen Grenzbedingungen ($p'_{xx} = 0$ usw.) offenbar der, daß wir bei der Impulsberechnung nur bis auf Glieder zweiter Ordnung in l/a zu rechnen haben. Berücksichtigen wir dies, so wird

$$p = p_0 - \frac{3}{2}\,\frac{v\mu\cos\vartheta}{a}\left(1-\frac{\mu}{\beta a}\right)$$

und somit

$$p_{xx} = -p_0 + \frac{3}{2}\,\frac{v\mu\cos\vartheta}{a}\left(1+\frac{3\mu}{\beta a}\right)$$

$$p_{xy} = -\frac{3}{2}\,\frac{v\mu\sin\vartheta}{a}\left(1-\frac{3\mu}{\beta a}\right).$$

Setzen wir dies in den oben angegebenen Ausdruck für $J\,dF$ ein, so wird

$$J\,dF = \left[p_0\cos\vartheta - \frac{3}{2}\,\frac{v\mu\cos^2\vartheta}{a}\left(1+\frac{3\mu}{\beta a}\right) - \frac{3}{2}\,\frac{v\mu\sin^2\vartheta}{a}\left(1-\frac{3\mu}{\beta a}\right)\right]\cdot dF$$

und nach Integration über die ganze Kugeloberfläche

$$J = 6\pi\mu a v\left(1-\frac{\mu}{\beta a}\right).$$

Setzen wir nun für $\mu\,(=0{,}3502\,\varrho\bar{c}l)$ und $\beta\left(=\frac{\varrho\bar{c}}{2}\,\frac{1-a'_\nu}{1+a'_\nu}\right)$ ihre gastheoretischen Werte ein und berücksichtigen, daß die angegebene Formel nur so lange gelten kann, als $\left(\frac{l}{a}\right)^2$ gegenüber $\frac{l}{a} < 1$ sehr klein ist, so erhalten wir schließlich in hergebrachter Schreibweise

---

1) Hieraus ersieht man besonders deutlich, wie in den drei zu Anfang unterschiedenen Fällen die Impulssumsätze vor sich gehen. Für $a \gg l$ spielen nur die Scherungskräfte eine Rolle, für $\frac{a}{l} \sim 1$ sind p_{xy} und p'_{xx} von derselben Größenordnung, während für $a \ll l$ (gastheoretischer Fall) gerade das für den hydrodynamischen Fall zu vernachlässigende p'_{xx} ausschlaggebend *wäre*.

$$J = \frac{6\pi\mu a v}{1+\frac{\mu}{\beta a}} = \frac{6\pi\mu a v}{1+A\frac{l}{a}},$$

worin $A = 0{,}7004\,\frac{1+\alpha' p}{1-\alpha' p}$.

Formal ist dieser Ausdruck mit dem von Cunningham durch seine unhaltbare Argumentation gewonnenen identisch. Die physikalische Bedeutung (und der numerische Wert) der konstanten A ist jedoch eine gänzlich andere als die der Konstanten $A + D$ im Cunninghamschen Ausdruck. Während A den Proportionalitätsfaktor im Gleitungskoeffizienten $\gamma = Al$ bedeutet, ist $A + D$ der Proportionalitätsfaktor im molekularen Widerstand. Daß die Übertragung der für ein ebenes Flächenelement gewonnenen Grenzbedingungen auf ein gekrümmtes Flächenelement von genügend großem Krümmungsradius gestattet ist, scheint von vornherein plausibel und wurde durch das Experiment bestätigt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man die zuletzt durchgeführten Rechnungen auch auf Grund der Maxwellschen Annahmen über die Reflexion der Gasmoleküle an der festen Wand ausführen kann und zu denselben Resultaten wie auf Grund der Bauleschen Vorstellungen gelangt, nur hat man $1 - \alpha' p$ durch f (Bruchteil der diffus reflektierten Moleküle) zu ersetzen.

Universität Wien, III. Phys. Inst., September 1926.

(Eingegangen 15. September 1926)

6. *Bemerkung zu Hrn. Knodels Arbeit: „Über die Gasströmung in Röhren und den Luftwiderstand von Kugeln"; von Ludwig Schiller*

Unter dem obigen Titel gibt Hr. Knodel einen ausführlichen Auszug seiner Heidelberger Dissertation.[1]) Es ist zu bedauern, daß Hr. Knodel die Resultate seiner Messungen nicht in „Dimensionslosen" dargestellt hat, da diese Darstellung außerordentliche Vorzüge betr. Ökonomie und einer geradezu automatischen Kritik aufweist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in diesem Fall Hr. Knodel in wesentlichen Punkten zu einer sehr veränderten Diskussion seiner Messungen gekommen wäre.

Neben einem kurzen Hinweis darauf, daß die experimentelle Feststellung des Kugelwiderstandes (Teil II der Knodelschen Arbeit) seit den früheren Untersuchungen von Liebster[2]) bereits auf breiterer Basis[3]), in übersichtlicherer Form (Darstellung in Dimensionslosen) und mit theoretisch einwandfreien Resultaten[4]) vorliegt, will ich mich darauf beschränken, vom Standpunkt des Ähnlichkeitsgesetzes zu dem Ergebnis des ersten Teiles „Über die Gasströmung in Röhren" Stellung zu nehmen, da Hr. Knodel dies mehrfach in Gegensatz zu meinen eigenen Untersuchungen stellt.

Hr. Knodel findet bei Übergang zu *weiteren* Röhren Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz, von denen er behauptet, daß sie nicht von Einlaufstörungen herrühren, auch nicht Anlaufeffekt im Sinne der „Anlauftheorie" seien. In den

1) A. Knodel, Ann. d. Phys. 80. S. 533. 1926.

2) H. Liebster u. L. Schiller, Phys. Zeitschr. 25. S. 670. 1924.

3) Gegenüber einem Bereich bei Knodel von Reynoldsscher Zahl 10 bis 140 erstrecken sich die Messungen von Liebster von 0,07 bis 1200.

4) Die von Hrn. Knodel behauptete Abhängigkeit des Reibungsfaktors von der Geschwindigkeit bei gleichzeitiger Unabhängigkeit vom Kugelradius widerspricht, wie man leicht zeigen kann, dem Ähnlichkeitsgesetz!

gleichen Fällen folgert er aus seinen Messungen starke Unterschreitungen der „kritischen Reynoldsschen Zahl" gegenüber dem Wert 1160. Was ist hierzu zunächst prinzipiell, d. h. vom Standpunkt des Ähnlichkeitsgesetzes aus, zu sagen? Das Strömungsbild in einem Rohrquerschnitt und damit der Widerstand an dieser Stelle ist bei konstanten Zuströmungsbedingungen be-

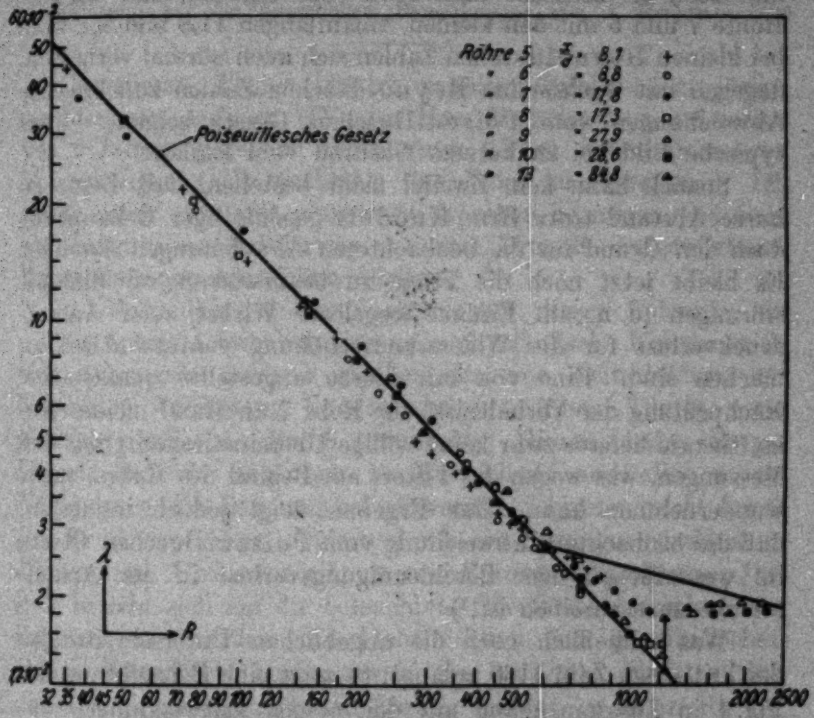


Fig. 1

stimmt durch drei Dimensionslose, die Reynoldssche Zahl, die relative Anlauflänge und die relative Rauhigkeit. Da die von Knodel beobachteten Abweichungen bei *weiten* Röhren auftreten, scheidet zu ihrer Begründung die relative Rauhigkeit aus, da diese bei „technisch glatten" Rohren gerade nur bei sehr *engen* Rohren in Frage kommen kann. Es bleibt also nur die „relative Anlauflänge" übrig, und gerade diese will Hr. Knodel ausschließen.

Daß wir mit diesem, von dem Ähnlichkeitsprinzip gewiesenen Weg den richtigen haben, zeigt eine Darstellung der

von Hrn. Knodel gemessenen Widerstandswerte in den Dimensionslosen „Reynoldsschе Zahl“ und „Widerstandsbeiwert“, die mein Mitarbeiter, Hr. H. Kirsten II, durchgeführt hat (Fig. 1). Man sieht, daß die Röhren 18, 10 und 9 mit den großen relativen Anlauflängen (auf den Durchmesser bezogen) 84,8, 28,6 und 27,9 recht gut mit dem Poiseuilleschen Gesetz übereinstimmen und auch als kritische Zahl etwa 1200 ergeben, daß dagegen Röhre 7 und 5 mit den kleinen Anlauflängen 11,8 und 8,1 wohl bei kleinen Reynoldsschen Zahlen sich auch normal verhalten, dagegen mit wachsenden Reynoldsschen Zahlen zunehmende Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz zeigen — das typische Bild bei zu kurzem Abstand vom Einlauf!

Sonach kann kein Zweifel mehr bestehen, daß dieser zu kurze Abstand trotz Hrn. Knodels gegenteiliger Behauptung doch den Grund für die beobachteten Abweichungen darstellt. Es bleibt jetzt noch die Frage zu beantworten, ob Einlaufstörungen (d. h. am Einlauf losgelöste Wirbel) oder Anlaufdruckverlust für die Widerstandserhöhung verantwortlich zu machen sind. Eine von mir hierzu angestellte quantitative Nachprüfung der Verhältnisse für Rohr 7 an Hand meiner Anlauftheorie lieferte zwar keine völlige Übereinstimmung mit den Messungen, was wegen des Filters am Beginn des Rohres nicht wundernehmen kann. Das Ergebnis zeigt jedoch immerhin, daß die beobachtete Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz im wesentlichen dem Beschleunigungsverlust in der Anlaufstrecke zuzuschreiben ist.[1])

Was schließlich noch die angeblichen Unterschreitungen der kritischen Zahl 1160 anlangt, so zeigt eine Betrachtung der Fig. 1 in Zusammenhang mit den obigen Entwicklungen unmittelbar, daß der von Hrn. Knodel für die weiteren Röhren angenommenen „kritischen Zahl“ 450 diese Bedeutung nicht zukommt, sie vielmehr nur ungefähr die Stelle bezeichnet, von der an bei den weiteren Rohren der zusätzliche Anlaufwiderstand sich bemerkbar macht.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, Abteilung für angewandte Mechanik und Thermodynamik, 1. Oktober 1926.

1) Übrigens in Einklang mit Hrn. Knodels Feststellung, daß an der Meßstelle keine Wirbelung zu beobachten war.

7. *Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen;* *von Friedrich Kottler*

(Erwiderung auf die neuerlichen Bemerkungen von A. Rubinowicz)

Zu diesem Thema bin ich genötigt, infolge einer jüngst erschienenen Antwort (IV) des Hrn. Rubinowicz auf meine vor 2 Jahren gegebene Erwiderung (C) zu seinen damaligen Bemerkungen (III) nochmals das Wort zu ergreifen.[1]) Ich werde mich aber mit einigen Stichproben begnügen, die wohl zur endgültigen Aufklärung der von Hrn. R. aufgeworfenen Prioritätsfragen hinreichen dürften.

1. Folgendes ist die Vorgeschichte dieser Polemik: In meiner Arbeit A habe ich eine neue physikalische Konstruktion eines schwarzen Schirms gegeben, die eine Weiterbildung der bekannten Auffassung Voigts von der offenen Tür in einen nichtphysikalischen Raum hinaus ist. Hieraus habe ich gefolgert, daß im Gegensatz zu Kirchhoff und *allen* seinen Nachfolgern die Beugung an schwarzen Schirmen *nicht* durch ein *Randwertproblem*, sondern durch ein *Sprungwertproblem* zu erfassen ist. Und zwar gibt es *zwei* Sprungwertprobleme. Das *erste* bezieht sich auf die beleuchtete Oberfläche des schwarzen Schirms, an welcher die Lichtfunktion (im physikalischen Raum betrachtet) einen durch die erwähnte Konstruktion dieses Schirms vorgegebenen Sprung erleidet; es liefert die für Schirme beliebiger Gestalt gültige Kirchhoffsche Lösung und leistet dadurch eine *Rehabilitierung* derselben gegenüber

1) Im folgenden werden zitiert: F. Kottler, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen, Ann. d. Phys. 70. S. 405. 1923 als A; derselbe, Elektromagnetische Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen, Ann. d. Phys. 71. S. 457. 1923 als B; derselbe, Erwiderung auf die Bemerkungen von E. Maey u. A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. 75. S. 634. 1924 als C. Ferner A. Rubinowicz, Die Beugungswelle in der Kirchhoffschen Theorie, Ann. d. Phys. 53. S. 257. 1917 als I; derselbe, Zur Kirchhoffschen Beugungstheorie, Ann. d. Phys. 73. S. 339. 1924 als II; derselbe, Bemerkungen zur Arbeit von F. Kottler, Ann. d. Phys. 74. S. 459. 1924 als III; derselbe, Antwort auf die Erwiderung von F. Kottler, Ann. d. Phys. 81. S. 140. 1926 als IV.

den wohlbekannten schwerwiegenden Widersprüchen, die diese Lösung aufweist, wenn sie in ein Randwertproblem eingekleidet wird (A, Abschnitte I—IV). Das *zweite* Sprungwertproblem bezieht sich auf die Grenze des geometrischen Schattens und ist im Falle einer Halbebene leicht lösbar; hier liefert es, je nach Wahl der Periodizität, sowohl die aus der Kirchhoffschen Theorie folgende als auch die von Sommerfeld und Voigt bekanntlich nur für die Halbebene aufgestellten Lösungen (A, Abschnitte V—VI). Damit ist zum ersten Male eine *Vereinheitlichung* der bestehenden Beugungstheorien und die Aufdeckung ihres Zusammenhanges erreicht worden. In B werden diese für die Schwingungsgleichung gewonnenen Resultate auf die Maxwellschen Gleichungen ausgedehnt, wodurch der schwarze Schirm mit der Maxwellschen Theorie in Einklang gebracht wird.

Bei der Behandlung des *ersten* Sprungwertproblems in A sind einige schon längst bekannte mathematische Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung benützt worden. In seinen Bemerkungen III stellt Hr. R. die Ableitung dieser mathematischen Eigenschaften als das Ziel meiner Arbeit A hin und erhebt, gestützt auf seine Arbeit I, in welcher er sich mit diesen Eigenschaften beschäftigt hatte, seine Prioritätsforderung.

In meiner Erwiderung C hatte ich darauf hingewiesen, daß diese Eigenschaften längst bekannt gewesen seien und ich auch bei allen von Hrn. R. angeführten Punkten meine Quellen angeführt habe. Ich habe weiter gezeigt, daß Hr. R., ungeachtet seiner Kenntnis dieser mathematischen Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung, noch immer an der bekannten, von Kirchhoff selbst herrührenden Auffassung dieser Lösung, die längst als unzulänglich erkannt wurde, festhält, was nicht nur aus seiner Arbeit I, sondern auch aus der späteren (II) folgt, daß daher Hr. R. von meiner in A, Abschnitt I—IV gegebenen *neuen* Auffassung der Beugung an schwarzen Schirmen weit entfernt ist. Das in A, Abschnitt V bis VI behandelte zweite Sprungwertproblem, welches sowohl die Kirchhoffsche als auch die Sommerfeld-Voigtsche Theorie umfaßt, wird von Hrn. R. überhaupt nicht berührt.

In seiner Antwort IV, 142 (letzter Absatz) gibt Hr. R. nunmehr ausdrücklich zu, daß sich seine Bemerkungen lediglich

auf meine mathematischen Betrachtungen beziehen. (Es handelt sich immer nur um die beim ersten Sprungwertproblem benützten mathematischen Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung.) Er hält gleichwohl daran fest, daß die von mir benützten mathematischen Sätze neue Entdeckungen von ihm und nicht von den bei mir angeführten Autoren sind. Ich muß daher zur Rechtfertigung, warum ich nur diese Autoren und nicht Hrn. R. angeführt habe, auf die von ihm behauptete Neuheit seiner in I gemachten Feststellungen dieser mathematischen Sätze eingehen.

2. Es handelt sich um folgende Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung:

a) Das von Kirchhoff über eine gewisse Fläche erstreckte Integral weist an dieser einen Sprung auf. Diese Eigenschaft folgt unmittelbar aus einem von Poincaré in seiner Théorie mathématique de la lumière 1889 (§§ 79,80) gegebenen Theorem, welches von ihm aus altbekannten einfachen Sätzen der Potentialtheorie abgeleitet wurde und etwa so ausgesprochen werden kann: Das Integral

$$J = \int X_1 \frac{e^{ikr}}{r}\, df + \int X_2 \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right) df$$

erstreckt über irgendeine Fläche f mit dem Element df und der (irgendwie orientierten) Normale n, wobei r die Entfernung vom Aufpunkt, X_1, X_2 beliebige Funktionen bedeuten, hat beim Durchtritt durch die Fläche f folgende Unstetigkeiten: J erleidet einen Sprung um $-4\pi X_2$ (a. a. O. § 80), die normale Derivierte $\partial J/\partial n$ einen Sprung um $4\pi X_1$ (a. a. O. § 79). Diesen allgemeinen Satz wendet Poincaré § 84 auf das Kirchhoffsche Integral an, indem er (Fig. 1a und 1b auf folgender Seite) einen Teil (f_1) der z. B. als Kugel gedachten Fläche f als schwarzen Schirm ansieht, wobei er wie Kirchhoff auf dessen Schattenseite die Randwerte $X_1 = X_2 = 0$ ansetzt, während auf dem freien Rest f_2 der Fläche f die aus dem einfallenden Licht folgenden Werte für X_1, X_2 gelten sollen. Hr. R. wendet nun IV, 140/1 ein, daß dies nicht das eigentliche von Kirchhoff und mir verwendete Integral sei, da dieses über die beleuchtete Oberfläche des schwarzen Schirms (f_1) und nicht über die Beugungsöffnung (f_2) erstreckt wird, daß man daher, um zur Tatsache des Sprunges an dieser Oberfläche zu gelangen, erst eine um-

ständliche Schlußweise anwenden müsse. Dies ist unrichtig. Denn das von Kirchhoff verwendete Integral erhält man aus dem genannten allgemeinen Poincaréschen Integral J einfach durch Spezialisierung nach Fig. 1c anstatt nach 1b, indem man auf f_2 $X_1 = X_2 = 0$, auf f_1 X_1, X_2 entsprechend dem einfallenden Licht wählt. Demnach ist die Tatsache des Sprunges am schwarzen Schirm in dem genannten Poincaréschen Theorem als sofort abzulesender Spezialfall enthalten und kann nicht als neue Entdeckung bezeichnet werden.

Neu war hingegen die von mir an der betreffenden Stelle A, 411, wo das Poincarésche Theorem angeführt ist, gebrachte Ablehnung der Kirchhoff-Poincaréschen Auffassung der vorgenannten Werte von X_1, X_2 als *Rand*werte.

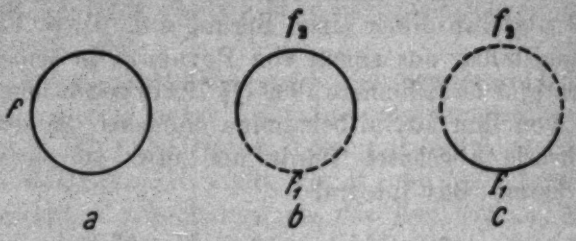


Fig. 1

b) Daß eine Funktion wie das Kirchhoffsche Integral, die an einer gewissen Fläche einen bestimmten Sprung aufweist, durch diese hindurch fortgesetzt, bei jedem Durchtritt durch diese Fläche sich um den Sprungwert vermehrt bzw. vermindert, kann wohl ebenfalls nicht als neue Entdeckung bezeichnet werden. Dies ist aber der ganze Inhalt der von Hrn. R. in I, § 8 gegebenen Darstellung der Kirchhoffschen Lösung in einem unendlich vielblättrigen Riemannschen Raume. Ich habe diese Darstellung nur einmal in A, 426 gestreift und für dieselbe eine mündliche Mitteilung des Hrn. Wirtinger als Quelle angegeben. (Ich verwende sonst überall die Kirchhoffsche Lösung in einem zweiblättrigen Riemannschen Raume.) Ich kann aber nicht zugeben, daß bei dieser Stelle Hr. R. hätte genannt werden müssen. Denn bei ihm fehlt die mir von Hrn. Wirtinger angegebene, ganz wesentliche physikalische Interpretation dieser selbstverständlichen Rechnung; diese Interpretation erklärt, warum trotz des Auftretens von unendlich vielen Lichtquellen in den nicht

physikalischen Räumen der Kirchhoffsche Schirm dennoch schwarz ist, dadurch, daß deren Einstrahlung in den physikalischen Raum sich durch Interferenz zerstört. Daß Hrn. R. das Wesentliche an dieser neuen Erklärung auch jetzt noch entgeht, beweist deutlich die Stelle IV, 147 oben, wo er gegen Voigt und Wiegrefe polemisiert, die beide diejenigen Sommerfeld-Voigtschen Lösungen, welche nicht Vielfache von 2π zur Periode haben, als unbrauchbar bezeichnet haben, während Hr. R. solche Lösungen in I, § 7—8 als brauchbar und als Grundlage für einen „Vergleich" der Sommerfeldschen und der Kirchhoffschen Beugungstheorie ansehen will. Voigt hat diese Lösungen darum abgelehnt, weil bei ihnen ∞ Lichtquellen in den nichtphysikalischen Räumen auftreten. Hr. R. beruft sich dagegen auf die obige, nicht von ihm, sondern von Hrn. Wirtinger stammende Interpretation, übersieht aber dabei, daß in diesem Fall sich die Einstrahlung nicht durch Interferenz zerstören würde.

c) Maggi hat bekanntlich das von Kirchhoff über eine Fläche erstreckte Integral in ein Linienintegral über die Berandung dieser Fläche verwandelt. Dieselbe Transformation findet sich bei Hrn. R. als Hauptresultat seiner Arbeit I, wobei er — und dies ist das einzige Neue gegenüber Maggi — eine physikalische Interpretation im Sinne Youngs anschließt. Ich habe darauf in A, 418, Fußnote, ausdrücklich hingewiesen. In II, 840 hat Hr. R. auch richtig Maggi angeführt, während in I Maggi nicht erwähnt wird. Dies ist der von mir in C 650 festgestellte Tatbestand und darin kann keineswegs, wie dies Hr. R. in IV, 153 auslegt, die Beschuldigung erblickt werden, als hätte er Maggi in I absichtlich nicht erwähnt. Es ist bemerkenswert, wie empfindlich Hr. R., der doch seinerseits verschiedene Prioritäten reklamiert, wird, sobald er auf eine von ihm übersehene Priorität aufmerksam gemacht wird.

In der Sache selbst reklamiert Hr. R. IV, 154 gegenüber Maggi, daß er eine andere Integrationsveränderliche gewählt habe! Außerdem aber gegenüber mir, daß ich eine von ihm entdeckte Substitution an einer Stelle, A 438, ohne Quellenangabe verwende. Es handelt sich auch hier um die Wahl der Integrationsveränderlichen! Wenn es überhaupt angeht, über derlei Dinge einen Prioritätsstreit abzuführen, so ist zu bemerken, daß auch diese Entdeckung des Hrn. R. *nicht*

neu ist. Diese Substitution ist vielmehr in der Literatur der Beugung wohlbekannt. Ich verweise z. B. auf das Buch von H. Bateman, Electrical and optical wave motion, Cambridge 1915, 93, wo *dieselbe* Substitution für die Sommerfeldsche Lösung verwendet wird.

3. Vorstehendes beleuchtet wohl zur Genüge die von Hrn. R. behauptete Neuheit seiner Feststellungen gewisser mathematischer Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung. Ich muß aber noch einen Punkt kurz berühren. An der Stelle IV, 142, in welcher er nunmehr zugibt, daß sich seine Prioritätsforderung III nur auf meine mathematischen Betrachtungen bezog, erklärt er jetzt meine physikalischen Auffassungen für vollständig unhaltbar. Es ist ihm dabei das Übersehen unterlaufen, daß es Voigts Auffassungen sind, gegen die er sich hier wendet, auf denen ich an der von ihm herausgegriffenen Stelle — es handelt sich um die Fußnote A, 441 — aufbaue.

Voigt schreibt Gött. Nachr. 1899, S. 4: „Ist der mehrfache Raum durch seine Verzweigungskurven charakterisiert gedacht, so bleibt immer noch die Gestalt der durch sie umrandeten Verzweigungsschnitte, die als dünne schwarze Schirme gedeutet werden sollen, willkürlich, soweit nicht bei ihrer Wahl ein Widerspruch mit der Forderung entsteht, daß der Energiestrom immer aus dem physikalischen Raum R hinausfließen muß. Alle Schnitte, welche dieser Bedingung genügen, sind aber für das Beugungsproblem untereinander gleichwertig. Ja es bietet sich die Möglichkeit, statt eines einzigen *zwei verschiedene* Schnitte durch dieselbe Verzweigungskurve zu legen und den ganzen zwischen ihnen liegenden Teil von R als einen massiven schwarzen Körper zu betrachten. Die Lösung, die zunächst dem unendlich dünnen Schirm angepaßt war, muß dann auch die Beugung an jenem Körper darstellen."

Nimmt man dazu die in Übereinstimmung mit den Beobachtungen (Wien, Maey u. a.) und mit allen Theorien (Kirchhoff-Maey, Sommerfeld) stehende Tatsache des Ursprungs der Beugungswelle an der Berandung des Schirms, so zeigt ein Blick auf Fig. 2a, b, in welcher ein vom Randpunkt R_1 herkommender „Strahl" der Beugungswelle angedeutet ist, die Unhaltbarkeit der obigen Voigtschen Ausführungen sowohl für unendlich dünne (Fig. 2a) als für massive

Schirme (Fig. 2b) —, sofern, wie dies Hr. R. tut, der Austritt der Beugungswelle an der Schattenseite des schwarzen Schirms als Widerspruch zu der Schwärze desselben angesehen wird. Nur in Ausnahmefällen (unendlich dünne, ebene Schirme oder massiver, ebenflächiger Keil) wären die Voigtschen Ausführungen nicht mit sich selbst in Widerspruch. *Unrichtig* sind daher die *abschwächenden* Bemerkungen, die Hr. R. IV, 145, dieser IV, 143 gemachten Feststellung nachschickt: „Wenn uns auch die Feststellung der mathematischen Eigenschaften der Kirchhoffschen Lösung am beugenden Schirme zeigt, daß der Kirchhoffsche Schirm nicht in allen Fällen schwarz ist, so wird dadurch die Bedeutung der Kirchhoffschen Beugungstheorie keineswegs gemindert. In allen Fällen, wo der Verlauf der Schirme und der beugenden Kante gewissen Einschränkungen unterworfen wird, kann man den Kirchhoffschen Schirm als schwarz ansehen." Denn diese Fälle re-

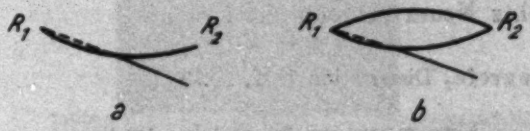


Fig. 2

duzieren sich auf die genannten Ausnahmefälle und der Kirchhoffsche Schirm wäre danach im allgemeinen überhaupt nicht schwarz.

Zur Aufklärung genügt es wohl, darauf hinzuweisen, daß Voigt *selbst* den ganz analogen Fall (Durchtritt der Beugungswelle an der Schattenseite des Schirms), der bei *allen* Voigt-Sommerfeldschen Lösungen mit Ausnahme der unendlich vielwertigen Lösung nach seiner Ansicht vorkommt, nicht als Aufhebung der Schwärze des Schirms, sondern als „geringeren Grad der Schwärze"[1]) angesehen hat, offenbar weil die hierbei auftretenden Energieströme von unendlich kleiner Größenordnung gegenüber dem einfallenden absorbierten Energiestrom sind. So sieht also die von Hrn. R. behauptete vollständige Unhaltbarkeit meiner (richtig: der Voigtschen) Auffassung aus.

1) A. Wiegrefe, Dissertation 1912, S. 13.

In Wirklichkeit hat natürlich die ganze Sache nichts mit *meiner* neuen Auffassung („der schwarze Schirm besteht aus Äther") zu tun. Selbst wenn der Kirchhoffsche Schirm in den Fällen der Fig. 2a, 2b bei *gewissen Beugungswinkeln* nicht als schwarz (statt als schwarz von geringerem Grade) angesehen würde, würde dies höchstens das praktische Geltungsgebiet meiner Auffassung auf die genannten Ausnahmefälle, wo allein die Kirchhoffsche Beugungstheorie dann anwendbar, d. h. der Kirchhoffsche Schirm „absolut schwarz"[1]) wäre, *beschränken*, nicht aber ihre Grundlagen berühren.

Die vorstehenden Proben sind wohl hinreichend, um die Art, wie Hr. R. argumentiert, zu beleuchten, so daß ich auf eine weitere Auseinandersetzung mit ihm verzichten kann.

Zusammenfassung: Gegenüber der Forderung des Hrn. R., wonach außer gewissen von mir an einigen Stellen von A angeführten Autoren auch seine Arbeit I hätte genannt werden sollen, wird dargetan, daß diese Arbeit I in den betreffenden Punkten nichts Neues gebracht hat.

---

1) A. Wiegrefe, Dissertation 1912, S. 13.

(Eingegangen am 30. Oktober 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

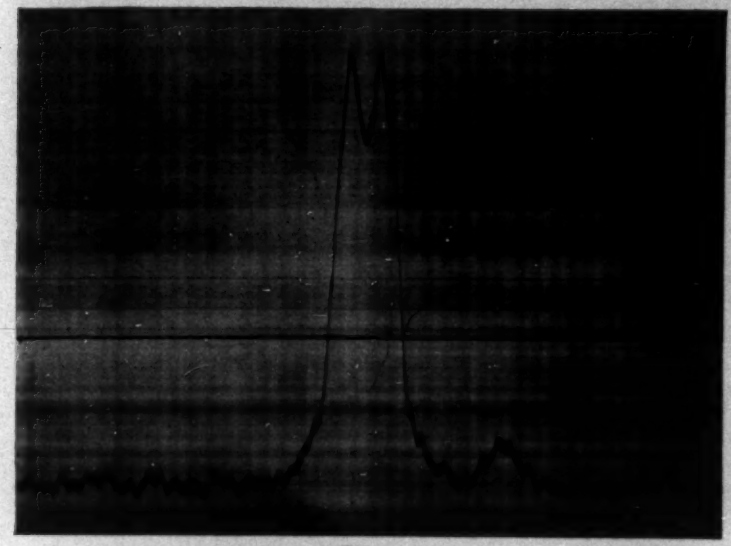


Fig. 3

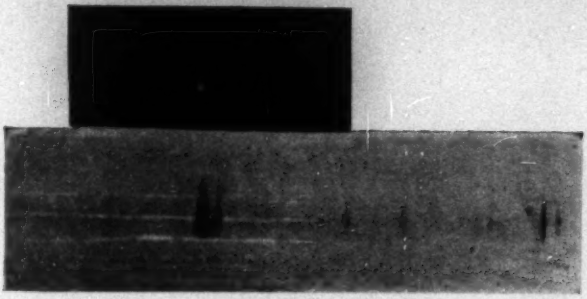


Fig. 4

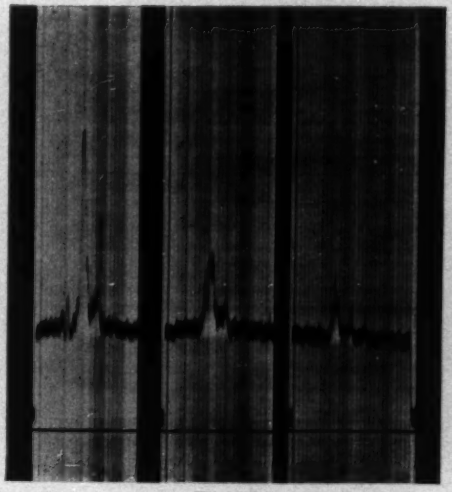


Fig. 7

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

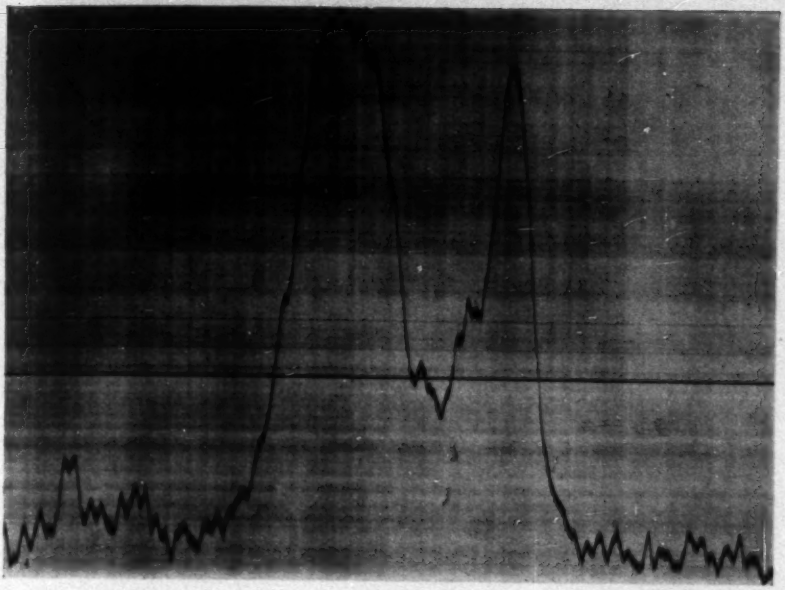


Fig. 6

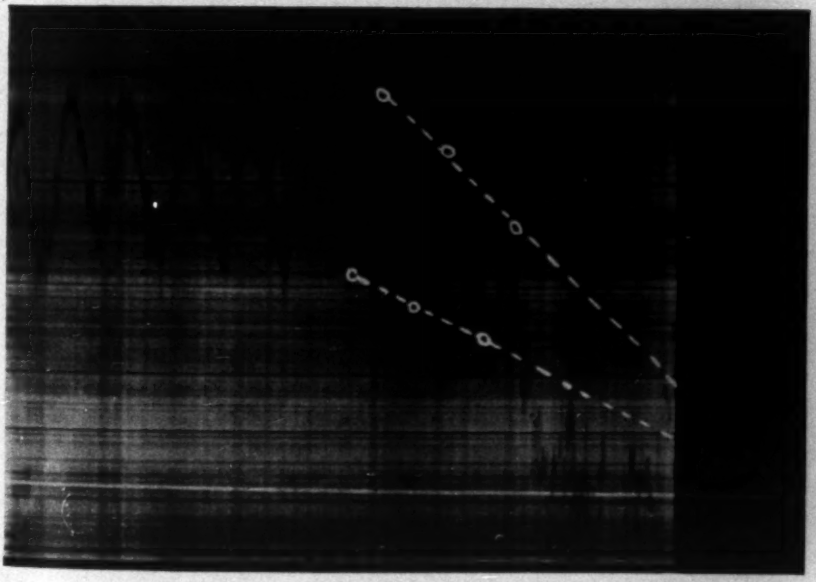


Fig. 14

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

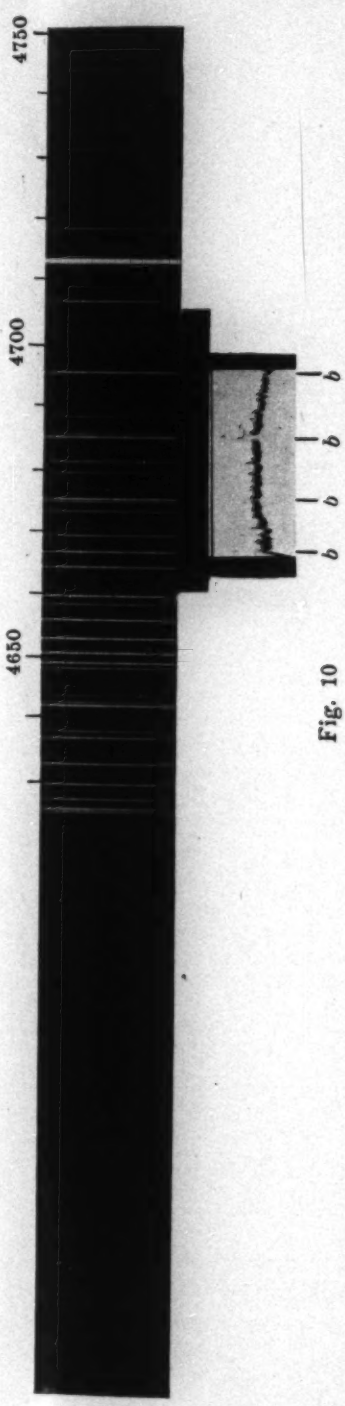

4750
4700
4650
b
b
b
b
b

Fig. 10

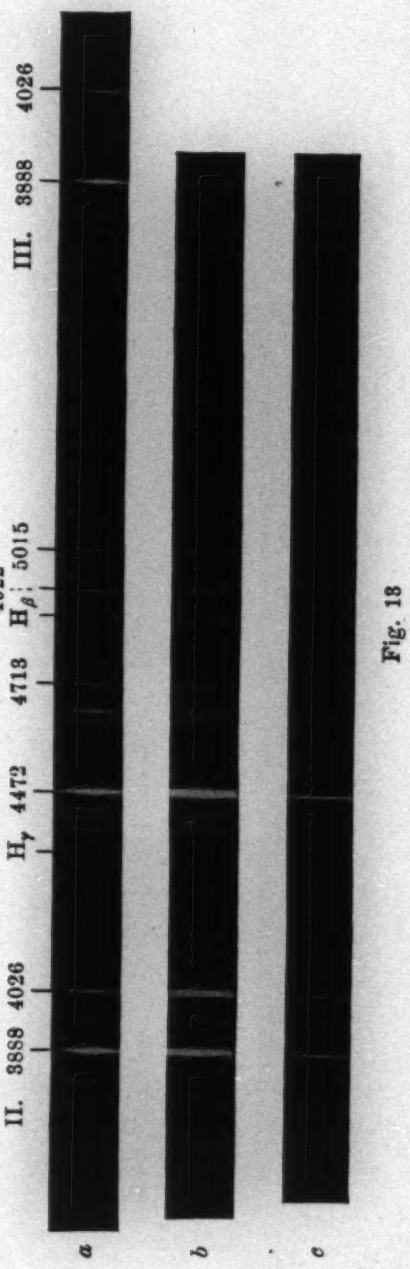

II. 3888 4026
H_γ 4472
4718
4922
H_β 5015
III. 3888 4026
a
b
c

Fig. 18

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

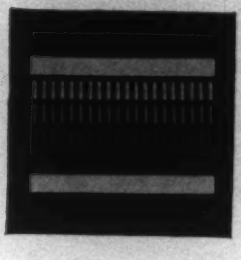
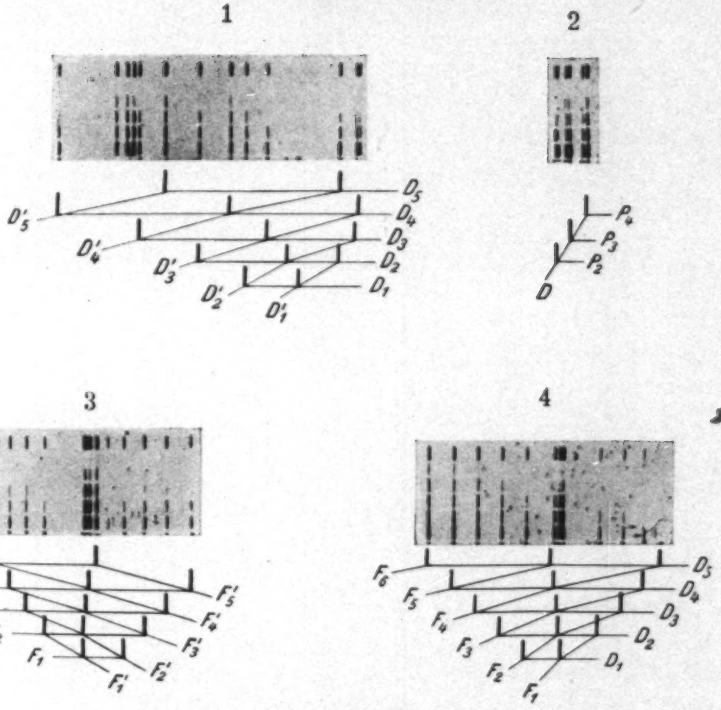
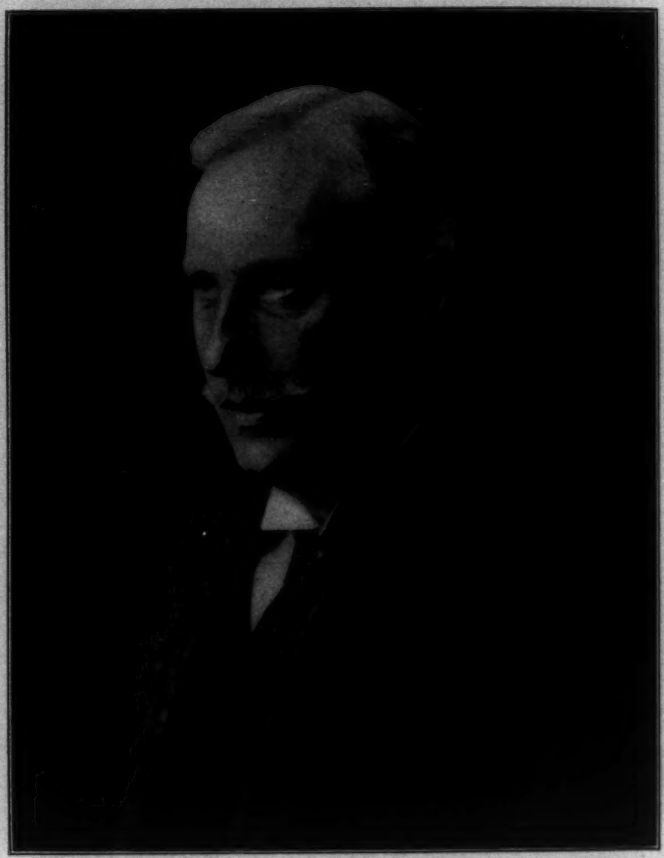


Fig. 2



R. Frerichs



W. Wien

MAX WIEN

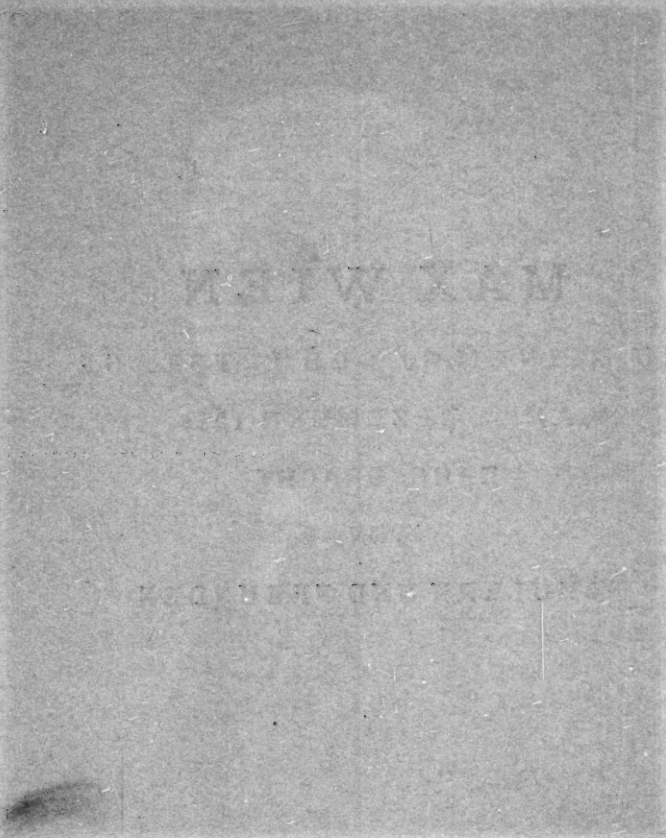
ZU SEINEM 60. GEBURTSTAGE

AM 25. DEZEMBER 1926

DARGEBRACHT

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN



OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

1926 № 25

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Der Einfluß der Temperatur auf die Röntgenstrahlinterferenzen;* *von M. v. Laue*

§ 1. Übersicht und Kritik der vorliegenden Arbeiten

Von dem Einfluß der Wärmebewegung auf die Röntgenstrahlinterferenzen handeln schon viele Untersuchungen. Zuerst hat Debye[1]) 1913 für ein einfaches Gitter die Frage beantwortet, wie voneinander unabhängig um ihre Ruhelagen schwingende Atome diese Interferenzen abändern, und der Verfasser[2]) hat die leichte Verallgemeinerung für Gitter mit mehratomiger Basis vorgenommen. Aber die Atome sind in ihren Bewegungen gewiß nicht unabhängig voneinander; und so gehen alle späteren Untersuchungen mit besserem Recht von der Theorie der Eigenschwingungen des Gitters aus, die ungefähr um dieselbe Zeit von Born und Karmán[3]) begründet und dann von Born[4]) in mathematisch äußerst eleganter Weise ausgebaut wurde. Nachdem Schrödinger[5]) das entsprechende Problem für lineare Gitter behandelt hatte, war es wiederum Debye[6]), der zuerst diese grundlegende Verbesserung in die Theorie einführte. An ihn knüpften dann Faxén[7]) und Waller[8]) an, deren Arbeiten, obwohl sie gewisse Punkte der Debyeschen Betrachtung berichtigten und weiter

1) P. Debye, Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 15. S. 738. 1913.

2) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 42. S. 1561. 1913.

3) M. Born und Th. v. Karmán, Phys. Ztschr. 14. S. 15 u. 65. 1913; 13. S. 297. 1912.

4) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, Leipzig und Berlin 1915 und Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig und Berlin 1923.

5) E. Schrödinger, Phys. Ztschr. 15. S. 79 und 497. 1914.

6) P. Debye, Ann. d. Phys. 43. S. 49. 1914.

7) H. Faxén, Ann. d. Phys. 54. S. 615. 1918 und Ztschr. f. Phys. 17. S. 266. 1923.

8) I. Waller, Ztschr. f. Phys. 17. S. 398. 1923 und Dissertation Uppsala 1925.

entwickelten, doch in ihrem Ergebnis nicht sehr von ihm abwichen. Wir knüpfen hier an Wallers Darstellung an.

Messungen des Wärmeeinflusses auf die Intensität eines Interferenzmaximums haben in den letzten Zeiten Backhurst, James und Nies ausgeführt.[1]) Fast immer[2]) bestätigt sich die Folgerung aus der Theorie, daß der zum sonstigen Intensitätwert hinzutretende Wärmefaktor den Ablenkungswinkel χ und die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung nur in der Verbindung $\sin \frac{1}{2}\chi/\lambda$ enthält. Das ist tröstlich, weil andernfalls eine Interferenztheorie dieses Einflusses unmöglich erschiene. Bei jeder Interferenztheorie kommt nämlich von der Verrückung eines Atoms aus seiner Normallage nur die zur spiegelnden Netzebene senkrechte Komponente in Betracht, und diese nur in ihrem Verhältnis zu λ, was dann unmittelbar zu der genannten Aussage führt. Im übrigen aber bewährt sich die Theorie nicht gut. Nach ihr sollte der Wärmefaktor eine Exponentialfunktion sein, deren negativer Exponent bei nicht zu tiefen Temperaturen zur absoluten Temperatur T proportional ist. James hingegen kann seine Messungen bei verhältnismäßig hohen Temperaturen gut durch eine Proportionalität des Exponenten zu T^2 darstellen. Und auch Nies findet bei seinen tiefen Temperaturen einen größeren Wärmeeinfluß, als theoretisch vorauszusehen.

Dabei scheint das Ergebnis, daß der Exponent für hohe Temperaturen zu T proportional ist, eng mit der klassischen Statistik verknüpft und kaum noch mit den besonderen Ver-

1) J. Backhurst, Proc. Roy. Soc. 102. S. 340. 1922; R. W. James, Phil. Mag. 49. S. 585. 1925; E. Nies, Ann. d. Phys. 79. S. 673. 1926. Die Messungen an Quarz von R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. 107. S. 561. 1925 kommen hierfür nicht in Betracht, weil dabei die Lage der Atome in einer Elementarzelle wechselt und somit der Strukturfaktor stark von der Temperatur abhängt. Solche Vorgänge lassen sich nicht mittels einer von den Verrückungen quadratisch abhängenden potentiellen Energie des Gitters deuten und fallen somit aus dem Rahmen der bisherigen Theorie heraus.

2) J. Backhurst erhält freilich etwas verschiedene Temperatur-Intensitätskurven für Interferenzen 333 bei der K_α- und K_β-Linie des Molybdän am Carbonat. Es scheint uns aber angesichts der von allen Experimentatoren betonten Schwierigkeit, dauernde Änderungen des Kristalls bei starker Erwärmung und Abkühlung zu vermeiden, fraglich, ob diesem Unterschied eine Bedeutung zukommt.

hältnissen des einzelnen Kristalls zusammenhängen. In der Näherung, welche die Theorie bisher benutzt, tritt nämlich in den Exponenten zunächst eine Summe über die zeitlich gemittelten Quadrate aller Verrückungen (d. h. ihrer Komponenten senkrecht zur spiegelnden Netzebene). Solange die potentielle Energie eine quadratische Funktion der Verrückungen ist, sollten diese zu T proportional sein.

Sucht man wegen dieser mangelnden Übereinstimmung mit dem Experiment nach nicht ganz sicher begründeten Punkten in der Rechnung, so kann man einen Verdacht vielleicht gegen den Grundgedanken fassen, welchen Debye der Betrachtung zugrunde legt, und den alle seine Nachfolger beibehalten. Weil nämlich die Wärmeschwingungen gegenüber den Röntgenstrahlen eine sehr kleine Schwingungszahl haben, mittelt Debye[1]) die elektromagnetische Energie zur Berechnung der Intensität zunächst über eine Zeit, in welcher die Atome sich nur wenig von ihrem augenblicklichen Platz fortbewegen, die aber doch sehr viele Röntgenperioden umfaßt, und zwar so, *als ob die Atome ruhten.* Erst die spätere Mittelung über alle Amplituden und Phasen der Wärmeschwingungen beseitigt bei ihm, was in seinem Ergebnis zunächst auf die genannte Lage der Atome hinweist. Das Verfahren ist bisher nie beanstandet worden[2]); jedenfalls aber ist diese Mittelung in zwei Schritten ungewöhnlich, und wir empfanden das Bedürfnis, sie zur Nachprüfung durch eine dem sonstigen Verfahren der Optik näher angepaßte Berechnung zu ersetzen. Wir wollen sogleich aussprechen, daß dies zweite, in seiner Durchführung ganz andere Verfahren zu denselben Ergebnissen führt, wie das Debyesche; und zwar sowohl, wenn man die Atome als unabhängig voneinander schwingende Gebilde auffaßt, als wenn man — was zweifellos besser ist — ihre Bewegung als Übereinanderlagerung der Eigenschwingungen des Gitters betrachtet. Wir kommen also zu einer Rechtfertigung der alten Betrachtungsweise, und der Vergleich mit der Erfahrung gestaltet sich nicht günstiger. Trotzdem erscheint uns

1) Seite 53 der erwähnten Arbeit von P. Debye, Ann. d. Phys. 43. S. 49. 1914.

2) Auch der Verfasser dieser Arbeit hat sie früher (vgl. Anm. 2 auf S. 877) benutzt.

die Frage nach dem Temperatureinfluß so wichtig, daß wir die Abänderung hier mitteilen möchten.

Wir betrachten zuerst mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Näherung[1]) den Streueffekt eines einzelnen Atoms, das um eine Ruhelage nach irgendeinem vorgegebenem Gesetz schwingt. In der Streuwelle treten dann neben der Frequenz der einfallenden Strahlung auch veränderte Frequenzen auf, ähnlich wie ein bewegter Spiegel die Schwingungszahl verändert. Darin liegt der Unterschied gegen Debyes Betrachtungsweise. Bei unserer Intensitätsmittelung über Zeiten, die viele Perioden der Wärmeschwingungen umfassen, können diese Schwingungen nicht als mit solchen von der ursprünglichen Frequenz interferenzfähig angesehen werden; vielmehr addieren sich die entsprechenden Intensitäten. Von dem gewöhnlichen Dopplereffekt eines gleichförmig translatorisch bewegten Atoms unterscheidet sich dieser Vorgang nicht unerheblich. Trotzdem darf man vielleicht auch hier von einem Dopplereffekt bei der Streuung reden, zumal sich beide Effekte als Grenzfälle des allgemeinsten Bewegungseinflusses auffassen lassen. Das Atom fassen wir dabei als Dipol auf, eine Hypothese, die sich leicht abstreifen ließe, falls das wider Erwarten notwendig werden sollte. Das ist der Inhalt von § 2. Sodann zeigen wir in § 3, daß die Annahme von unabhängigen Atomschwingungen ein vom Debyeschen abweichendes Ergebnis zeitigt, während die folgenden Paragraphen die Annahme der Gitterschwingungen benutzen und nachweisen, daß dabei die früheren Ergebnisse erhalten bleiben.

Das Raumgitter beschreiben wir durch die Seiten a_1, a_2, a_3 der Elementarzelle, die wir so wählen, daß das skalare Produkt

$$(a_1\, a_2\, a_3) = (a_1\, [a_2\, a_3])$$

positiv wird. Die Zellen numerieren wir mittels der Indizes l_1, l_2, l_3. Den Kristall denken wir der Einfachheit halber, wie

1) Die Betrachtung knüpft eng an Untersuchungen von G. A. Schott (Proc. Roy. Soc. 96. S. 809. 1915) und M. Yamada (Reports Tohoku University 10. S. 423. 1921) an. Diese aber fragen nach dem Einfluß der Elektronenbewegung im einzelnen Atom, und der Dopplereffekt dieser Bewegungen tritt aus Gründen, die wir noch nicht ganz übersehen, in der Natur wohl nicht auf.

man es stets tut, als Parallelepiped mit an Seiten $L_1 \mathfrak{a}_1$, $L_2 \mathfrak{a}_2$, $L_3 \mathfrak{a}_3$; L_1, L_2, L_3 sollen gerade Zahlen sein.[1])

$$L_1 L_2 L_3 = N$$

ist dann (in hinreichender Näherung) die Gesamtzahl der Zellen; $\frac{-L_a}{2}$ und $\frac{+L_a}{2}$ sind die Grenzen für l_a. In § 3 setzen wir je ein Atom von der Masse m in eine Zelle. Später, wo es uns auf die Übereinstimmung mit der Wirklichkeit mehr ankommt, denken wir uns die Basis des Gitters als im allgemeinen aus mehreren (s) Atomen von den Massen m_k zusammengesetzt. Ns ist somit die Zahl der Atome, $3Ns$ die Zahl der Freiheitsgrade. Zur Ruhelage des k-ten Atoms der Zelle l_1, l_2, l_3 führt vom willkürlichen Nullpunkt aus der Vektor

$$(1) \qquad \mathfrak{r}^l_{0k} = \sum_{a=1}^{3} (l_a + \delta_a^k)\mathfrak{a}_a = (l\mathfrak{a}) + (\delta^k \mathfrak{a}) \quad (0 \leqq \delta_a^k \leqq 1).$$

§ 2. Der Dopplereffekt des um eine Ruhelage schwingenden Atoms

Die Ruhelage des Atoms bestimmen wir durch den Vektor $\mathfrak{r}_0$, der von dem willkürlich angenommenen Koordinatenanfang zu ihr hinführt. Die Bewegung setze sich in allgemeinster Weise aus einer *endlichen* Reihe von Sinusschwingungen mit den Frequenzen ω_a zusammen. Diese sind gerade in dem uns interessierenden Falle nicht zueinander harmonisch, wohl aber können einige davon auch einander gleich sein. Und wir halten uns hier die Möglichkeiten offen, in solchem Falle entweder alle Schwingungen derselben Frequenz in ein Glied der Reihe zusammenzufassen, oder jeder dieser Schwingungen (auf deren Unterscheidungsmerkmale wir beim einzelnen Atom nicht eingehen können) einen Summanden der Reihe entsprechen zu lassen. Da sich die allgemeinste Schwingung mit der Frequenz ω_a in der Form

$$\mathfrak{a}_a \cos \omega_a t + \mathfrak{b}_a \sin \omega_a t$$

darstellen läßt, bei der $\mathfrak{a}_a$, $\mathfrak{b}_a$ zwei beliebige Vektoren be-

1) Waller braucht bei seiner Abzählung der Eigenschwingungen auf S. 16 bis 17 einer Dissertation die Annahme, daß *eine* der Zahlen L_i gerade ist.

deuten, so ist die beschriebene Bewegung des Atoms dargestellt durch den Fahrstrahl

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_0 + \sum_a (\mathfrak{a}_a \cos \omega_a t + \mathfrak{b}_a \sin \omega_a t) \tag{1'}$$

vom Anfangspunkt zum Atom.

Auf dies Atom falle nun die ebene, linear polarisierte Welle, deren elektrischer Vektor durch

$$e^{i\nu\left(t - \frac{1}{c}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{s}_0)\right)}$$

dargestellt ist. Der Einheitsvektor $\mathfrak{s}_0$ gibt ihre Fortpflanzungsrichtung an. Sie erteilt dem Atom, das wir nach dem obigen als Dipol betrachten, ein elektrisches Moment f, dessen zweiter Differentialquotient nach der Zeit

$$\ddot{f}(t) = c^2 \Psi e^{i\nu\left[t - \frac{1}{c}(\mathfrak{r}_0 \mathfrak{s}_0)\right]} \cdot e^{-\frac{i\nu}{c}\sum_a [(\mathfrak{a}_a \mathfrak{s}_0)\cos \omega_a t + (\mathfrak{b}_a \mathfrak{s}_0)\sin \omega_a t]} \tag{1''}$$

ist. Ψ ist dabei ein Resonanzfaktor, i. a. eine komplexe Größe. Wir dürfen ihn im Röntgengebiet als von ν unabhängig betrachten, wie es schon J. J. Thomsons Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen tut. Es entfällt damit jedes Bedenken, daß er wegen eines Dopplereffekts für das bewegte Atom nicht einfach angebbar sein könnte.

Infolge des Momentes f entsteht eine gestreute Welle, deren elektrische Feldstärke in großem Abstand vom Atom, und wenn die Richtung vom Atom zum Aufpunkt den Winkel χ mit der Schwingungsrichtung bildet, den Betrag

$$E = \frac{\sin X}{r c^2} \ddot{f}\left(t - \frac{r}{c}\right) \tag{2}$$

hat. r ist dabei der Abstand des Atoms vom Aufpunkt im Augenblick $t - r/c$. Die Aberrationskorrektion am Winkel χ und alle sonstigen Geschwindigkeitskorrektionen haben wir dabei wie in (1'') fortgelassen mit der Begründung, *daß wir die Zahlen*

$$\sum_a \frac{\omega_a |\mathfrak{a}_a|}{c} \quad \text{und} \quad \sum_a \frac{\omega_a |\mathfrak{b}_a|}{c} \tag{3}$$

als klein gegen 1 *betrachten wollen,* denn $\sum \omega_a |\mathfrak{a}_a|$ und $\sum \omega_a |\mathfrak{b}_a|$ sind von der Größenordnung der Geschwindigkeit des Atoms.

Außerdem aber setzen wir voraus: Klein gegen 1 sind die Zahlen

$$\frac{\nu}{c} \sum_a \omega_a \mathfrak{a}_a^2 \quad \text{und} \quad \frac{\nu}{c} \sum_a \omega_a \mathfrak{b}_a^2 . \tag{3a}$$

Die Berechtigung für beide Annahmen müssen wir später nachweisen, wenn wir das abzuleitende Ergebnis auf die Bewegung der Atome im Kristall anwenden. Ohne diese Annahme wäre es nicht leicht, das Streuproblem zu behandeln.

Der Abstand nämlich, welchen das Atom vom Aufpunkt zur Zeit t hat, berechnet sich innerhalb der Näherung, welche die Interferenztheorie der Röntgenstrahlen benutzt, aus der Entfernung R des Koordinatenursprungs vom Aufpunkt, den die Lage des Atoms bestimmenden Vektoren $\mathfrak{r}_0$, $\mathfrak{a}_\alpha$, $\mathfrak{b}_\alpha$ und dem Einheitsvektor $\mathfrak{s}$ zu:

$$r = R - (\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{s}) - \sum_\alpha [(\mathfrak{a}_\alpha\,\mathfrak{s})\cos\omega_\alpha t + (\mathfrak{b}_\alpha\,\mathfrak{s})\sin\omega_\alpha t]\,.$$

Für die Berechnung desselben Abstandes für die Zeit $(t - r/c)$ ergibt sich daraus, indem man t durch $(t - r/c)$ ersetzt, eine transzendente Gleichung. Die Voraussetzungen (3) aber erlauben, im Argument des Cosinus oder Sinus Größen von der Ordnung von $\frac{\omega_\alpha}{c}(\mathfrak{a}_\alpha\,\mathfrak{s})$ und $\frac{\omega_\alpha}{c}(\mathfrak{b}_\alpha\,\mathfrak{s})$ fortzulassen; und aus den Annahmen (3a) folgt, daß der dabei gemachte Fehler auch dann nicht in Betracht kommt, wenn es sich um die Auswertung von $e^{\frac{i\nu}{c}r}$ handelt. So erhält man als Näherung für den Abstand zur Zeit $(t - r/c)$:

$$r = R - (\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{s})$$
$$- \sum_\alpha \left[(\mathfrak{a}_\alpha\mathfrak{s})\cos\omega_\alpha\left(t - \frac{1}{c}\left(R - (\mathfrak{r}_0\mathfrak{s})\right)\right) + (\mathfrak{b}_\alpha\mathfrak{s})\sin\omega_\alpha\left(t - \frac{1}{c}\left(R - (\mathfrak{r}_0\mathfrak{s})\right)\right)\right].$$

Nach (1″) gilt in derselben Näherung

$$\ddot{f}\left(t - \frac{r}{c}\right) = c^2\,\psi e^{i\nu\left[t - \frac{R}{c} + \frac{1}{c}(\mathfrak{r}_0,\,\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)\right]}$$
$$\cdot e^{\frac{i\nu}{c}\sum_\alpha\left[(\mathfrak{a}_\alpha,\,\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)\cos\omega_\alpha\left(t - \frac{1}{c}(R - (\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{s}))\right) + (\mathfrak{b}_\alpha,\,\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)\sin\omega_\alpha\left(t - \frac{1}{c}(R - (\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{s}))\right)\right]};$$

und nach (2) folgt daraus:

$$E = \frac{\sin X}{R}\psi e^{i\nu\left[t - \frac{R}{c} + \frac{1}{c}(\mathfrak{r}_0,\,\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)\right]}\prod_\alpha e^{\frac{i\nu}{c}P_\alpha\cos\left[\omega_\alpha\left(t - \frac{1}{c}(R - (\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{s}))\right) - \vartheta_\alpha\right]}.$$

Dabei ist

$$(4)\quad (\mathfrak{a}_\alpha,\,\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)\cos\omega_\alpha\tau + (\mathfrak{b}_\alpha,\,\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)\sin\omega_\alpha\tau = P_\alpha\cos(\omega_\alpha\tau - \vartheta_\alpha)$$

gesetzt, eine Definition, aus der unmittelbar

$$(5)\quad \begin{cases} P_a = \pm\sqrt{(\mathfrak{a}_a,\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)^2+(\mathfrak{b}_a,\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)^2} = \pm|\mathfrak{H}|\sqrt{\mathfrak{a}_{a\mathfrak{H}}^2+\mathfrak{b}_{a\mathfrak{H}}^2}, \\ \operatorname{tg}\vartheta_a = \dfrac{\mathfrak{b}_{a\mathfrak{H}}}{\mathfrak{a}_{a\mathfrak{H}}} \end{cases}$$

folgt. Wir entnehmen daraus, daß $|P_a|/|\mathfrak{H}|$ die Amplitude, ϑ_a die Phase derjenigen Komponente der Schwingung ω_a ist, welche die Richtung des Vektors

$$(6)\qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0 \qquad \left(|\mathfrak{H}| = 2\sin\frac{\chi}{2}\right)$$

hat. Die dazu senkrechten Komponenten der Bewegung fallen aus der Formel heraus, wie schon in der Einleitung angekündigt.

Nun brauchen wir uns nur auf die bekannte Fourierreihe

$$(7)\qquad e^{i\frac{\nu}{c}P_a\cos\omega_a\tau} = \sum_{-\infty}^{+\infty} i^p I_p\left(\frac{\nu}{c}P_a\right)e^{ip\omega_a\tau}$$

zu berufen, in welcher I_p die Besselsche Funktion p-ter Ordnung bedeutet, und erhalten:

$$(8)\quad \left\{ \boxed{ E = \frac{\sin\chi}{R}\Psi e^{i\nu\left[t-\frac{R}{c}+\frac{1}{c}(\tau_0,\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)\right]} \prod_a \sum_{-\infty}^{+\infty} i^p I_p\left(\frac{\nu}{c}P_a\right)e^{ip\left[\omega_a\left(t-\frac{1}{c}(R-(\tau_0,\mathfrak{s}))\right)-\vartheta_a\right]}. } \right.$$

Durch eine Art Dopplereffekt entstehen in der Streuwelle also neben der Schwingung von der Frequenz ν solche von den Frequenzen

$$(9)\qquad \nu + \sum_a p_a\omega_a,$$

wobei die Koeffizienten p_a beliebige positive oder negative ganze Zahlen sind. Wie sich diese in der Stärke zur Schwingung ν verhalten, hängt ganz von den Verhältnissen der Amplituden $|P_a|/|\mathfrak{H}|$ zu der Wellenlänge λ ab. Yamada zeigt in der oben genannten Arbeit[1]) an Beispielen, die allerdings nicht auf unser Problem passen, daß sie zum Teil viel stärker sein können, als jene. Handelt es sich aber bei den ω_a um die Eigen-

1) Vgl. Anm. 1 auf S. 880.

schwingungen des Kristallgitters, so ist allerdings jedes P_a so klein gegen die Wellenlänge, daß man in (8)

$$(10)\quad \begin{cases} I_0\left(\frac{\nu}{c}P_a\right) = 1 - \left(\frac{\nu P_a}{2c}\right)^2, \\ I_p\left(\frac{\nu}{c}P_a\right) = \left(\frac{\nu P_a}{2c}\right)^p \left(1 - \frac{1}{p+1}\left(\frac{\nu P_a}{2c}\right)^2\right) \end{cases}$$

setzen kann. Dann überwiegt in der Intensität durchaus die unbeeinflußte Schwingung ν. Und es kommen von den Frequenzen (9) nur solche in Betracht, für welche die Summe aller absoluten Werte $|p_a|$ klein ist, also vor allem die Frequenzen $\nu \pm \omega_a$. Man wird sie wohl nie von der ursprünglichen spektral trennen können, da sie ganz innerhalb der Grenzen liegen, welche durch die spektrale Breite jeder Röntgenlinie bestimmt sind. So gering aber auch ω_a sein mag, bei der von uns beabsichtigten Mittelung der Intensität über Zeiten, die gegen $1/\omega_a$ groß sind, müssen sie als zur ursprünglichen Schwingung interferenzunfähig betrachten.[1])

In den Streuwellen, welche verschiedene Atome aus derselben einfallenden Welle abbeugen, sind unbedingt interferenzfähig nur die Anteile, welche die Frequenz ν besitzen. Die Phasen aller anderen Anteile sind nach (8) abhängig von den Phasen ϑ_a der Atomschwingungen. Schwingen viele Atome unabhängig voneinander, so addieren sich einfach die Intensitäten aller spektral veränderten Anteile an ihren Streuwellen. Stehen die Atome hingegen alle unter dem Einfluß einer stehenden Welle ω_a im Raumgitter, so stimmen sie in der Phase ϑ_a miteinander überein; dann geben die Wellen $\nu \pm \omega_a$, die von ihnen ausgehen, zu scharfen Interferenzmaxima Anlaß, die nur deshalb nicht mit den beobachtbaren Interferenzpunkten zusammenfallen, weil die Wellenlänge der stehenden Welle eine neue, in den Gitterabständen nicht ausgedrückte Periodizität schafft. Das gleichzeitige Bestehen vieler stehender Wellen bringt es über dies mit sich, daß sich derartige „Geister" überall auf das engste zusammen-

1) Für langwelligere Strahlung, etwa für sichtbares Licht, macht die Kleinheit des Argumentes $\frac{\nu}{c}P_a$ in den Besselschen Funktionen I_p der Gleichung (8) die spektrale Zerlegung unbeobachtbar.

drängen und so die bekannte diffuse Streustrahlung zwischen den Interferenzpunkten ergeben.

Wollte man das Atom in seiner Streuwirkung nicht als Dipol, sondern als ein verwickelteres Gebilde auffassen, so brauchte man nur den Resonanzfaktor, den wir als Atomkonstante eingeführt haben, noch von der Richtung des einfallenden sowie des abgebeugten Strahls abhängig anzunehmen. Gleichung (8) bliebe auch dann richtig.

§ 8. Annahme: Die Atome des Raumgitters schwingen unabhängig voneinander um ihre Ruhelagen

Wie in § 1 angekündigt, wollen wir als Beispiel zur Erläuterung des Unterschiedes zwischen der älteren und der Dopplertheorie den Temperatureinfluß unter der in der Überschrift genannten Voraussetzung ermitteln. Und zwar setzen wir, da es hier nicht so genau darauf ankommt, die klassische Statistik als gültig voraus; oder beschränken uns, anders ausgedrückt, auf hinreichend hohe Temperaturen. Die Bewegungen aller Atome sollen die eine Frequenz ω haben. Diese muß ungefähr übereinstimmen mit der Frequenz $2\pi\frac{k}{h}\Theta$, in der Θ die für die Atomwärme kennzeichnende Temperatur bedeutet. Ferner muß, wenn m die Masse eines Atoms ist,

$$\tfrac{1}{2} m \omega^2 (a_\mathfrak{h}^2 + b_\mathfrak{h}^2) = k T$$

sein. Denn $\sqrt{a_\mathfrak{h}^2 + b_\mathfrak{h}^2}$ ist die Amplitude der Schwingung in der Richtung $\mathfrak{H}$, auf die es nach § 2 allein ankommt.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich für einen Stoff vom Atomgewicht 10 und von der kennzeichnenden Temperatur 500°, sowie für $T = 300°$

ω von der Größenordnung $10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$

$\sqrt{a_\mathfrak{h}^2 + b_\mathfrak{h}^2}$ „ „ „ 10^{-8} cm.

Da nach (6) und (5)

$$|\mathfrak{H}| = 2 \sin\tfrac{\chi}{2}, \qquad P = 2 \sin\tfrac{\chi}{2} \sqrt{a_\mathfrak{h}^2 + b_\mathfrak{h}^2}$$

ist, ist somit auch P von der Größenordnung 10^{-8} cm, und $\frac{\nu}{c} P$ kann immerhin Werte wie 10 oder 20 annehmen. Die Näherungsformeln (10) wären hier also nicht anwendbar; hin-

gegen treffen die Voraussetzungen (3) und (3a) durchaus auf diesen Fall zu.

Hier ist die Formel (8) besonders leicht anwendbar, weil erstens das Produkt nur einen Faktor hat und zweitens nach unserer Annahme die Phasen ϑ bei verschiedenen Atomen in keinerlei Beziehung stehen. Alle Schwingungen von veränderter Frequenz addieren infolgedessen ihre Intensitäten, nur die in ihnen enthaltenen Schwingungen ν geben zu beobachtbaren Interferenzen Anlaß, weil ihre Phase von den ϑ-Werten nicht beeinflußt wird. Der Anteil dieser Schwingung an der elektrischen Feldstärke E ist aber für das Atom, dessen Ruhelage durch den Vektor

$$\mathfrak{r}_0 = \sum_{a=1}^{3} l_a \mathfrak{a}_a = (l\,\mathfrak{a}) \qquad \begin{matrix}(l_a \text{ drei ganze Zahlen})^1)\\ (\mathfrak{a}_a \text{ die Seiten der Elementarzelle})\end{matrix}$$

bestimmt ist:

$$E_\nu^l = \frac{\sin X}{R}\,\Psi \cdot I_0\left(\frac{\nu}{c} P_l\right) \cdot e^{i\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)+i(lA)},$$

$$\left[(lA) = \sum_{a=1}^{3} l_a A_a \quad , A_a = \frac{\nu}{c}(\mathfrak{a}_a,\ \mathfrak{S}-\mathfrak{S}_0)\right].$$

P_l, oder ausführlicher geschrieben, $P_{l_1 l_2 l_3}$, ist dabei der Wert von P für das genannte Atom. Die gesamte Intensität ist infolgedessen, wenn wir allen P_l bestimmte Werte (von der angegebenen Größenordnung) zuschreiben:

$$I_\nu = \frac{\sin^2 X}{R^2}\,|\Psi|^2 \sum_l \sum_{l'} I_0\left(\frac{\nu}{c} P_l\right) \cdot I_0\left(\frac{\nu}{c} P_{l'}\right) e^{i(l-l',A)}.$$

Zur Beobachtung kommt aber nur die mathematische Hoffnung $\bar{I}_\nu$.

Ist l von l' (genauer: das Tripel l_1, l_2, l_3 von l_1', l_2', l_3') verschieden, so ist die mathematische Hoffnung des Produktes $I_0\left(\frac{\nu}{c} P_l\right) I_0\left(\frac{\nu}{c} P_{l'}\right)$ gleich

$$\overline{I_0\left(\frac{\nu}{c} P\right)}^2$$

1) Vgl. § 1.

unabhängig von den Nummern l und l' der Atome. Stimmen hingegen l und l' überein, so ergibt sich dafür

$$\overline{I_0^2\left(\frac{\nu}{c}P\right)}.$$

Indem wir also aus der Doppelsumme nach l und l' die N Glieder mit $l = l'$ aussondern und den Rest mit $\Sigma\Sigma^*$ bezeichnen, finden wir

$$\bar{I}_\nu = \frac{\sin^2 X}{R^2}|\Psi|^2\left[\overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)}^2\Sigma\Sigma^* e^{i(l-l',A)} + N\overline{I_0^2\left(\frac{\nu}{c}P\right)}\right].$$

Die Restsumme aber berechnen wir, indem wir zunächst die fehlenden Glieder wieder hinzufügen, um sodann ihren Gesamtwert N wieder abzuziehen. Also ist

$$\Sigma\Sigma^* e^{i(l-l',A)} = \prod_{a=1}^{3}\frac{\sin^2\frac{1}{2}L_a A_a}{\sin^2\frac{1}{2}A_a} - N,$$

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} &\bar{I}_\nu = \frac{\sin^2 X}{R^2}|\Psi|^2\times \\ &\left\{\overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)}^2\prod_{a=1}^{3}\frac{\sin^2\frac{1}{2}L_a A_a}{\sin^2\frac{1}{2}A_a} + N\left(\overline{I_0^2\left(\frac{\nu}{c}P\right)} - \overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)}^2\right)\right\}. \end{aligned}\right.$$

Zur Intensität der Interferenzmaxima trägt nur der erste der rechtsstehenden Summanden etwas bei. Die anderen ergeben eine ohne scharfe Maxima nach allen Richtungen gestreute Strahlung. Indem wir ihre Berücksichtigung aufschieben, setzen wir für den Wärmefaktor in der Intensität eines Interferenzpunktes:

$$\overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)}^2.$$

Das Wahrscheinlichkeitsgesetz für die Amplitude a einer eindimensionalen Sinusschwingung von der Frequenz ω lautet nach der klassischen Statistik

$$\frac{m\omega^2}{kT}e^{-\frac{m\omega^2}{2kT}a^2}a\,da;$$

denn in der Phasenebene hat der Ring zwischen den Bahnkurven mit den Parametern a und $a + da$ einen Flächeninhalt proportional zu $a \cdot da$. Da sich nach (5) P um den

Faktor $2 \sin \chi/2$ von der Amplitude unterscheidet, lautet es für P:

$$2\alpha e^{-P^2} P\,dP, \qquad \alpha = \frac{m\omega^2}{8kT \sin^2 \frac{\chi}{2}}$$

Danach ist:

$$\overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)} = 2\alpha \int_0^\infty P I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right) e^{-\alpha P^2} dP$$

Das Integral läßt sich einfach berechnen, indem man

$$I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right) = \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{(n!)^2}\left(\frac{\nu P}{2c}\right)^{2n}$$

setzt und Glied für Glied integriert. Es ergibt sich

$$\overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)} = e^{-\frac{\nu^2}{4c^2\alpha}}$$

Der Wärmefaktor in der Intensität eines Interferenzmaximums ist infolgedessen

$$\overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)}^2 = e^{-4\frac{\nu^2}{c^2}\sin^2\frac{\chi}{2}\frac{kT}{m\omega^2}} \tag{12}$$

in voller Übereinstimmung mit Debye.[1])

Die diffuse Streustrahlung, die sich zwischen den Interferenzmaxima bemerkbar macht, enthält nach (11) einen Anteil

$$\bar{I}_1 = \frac{\sin^2 X}{R^2}|\Psi|^2 N\left(\overline{I_0^2\left(\frac{\nu}{c}P\right)} - \overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)}^2\right),$$

der von den Schwingungen mit der unveränderten Frequenz ν herrührt, daneben aber auch einen Anteil, der alle anderen Schwingungen $\nu \pm p\omega$ umfaßt. Wir erinnern an die schon in § 1 gemachte Bemerkung, daß diese anderen Schwingungen, falls die Atombewegungen nicht voneinander abhängen, sich in der Intensität einfach addieren, ohne einen Interferenzeffekt zu geben. Was alle N Atome als diesen zweiten Anteil ergeben, hat also nach (8) den Betrag

---

1) Auf ein ursprünglich in unseren Überlegungen vorliegendes Versehen, das das Wahrscheinlichkeitsgesetz betraf und hier zu einem anderen Ergebnis führte, machte Herr Dr. I. Waller in Upsala den Verfasser brieflich aufmerksam.

$$(13)\quad \overline{I_2} = \frac{\sin^2 X}{R^2}\,|\Psi|^2 N\left\{\sum_1^\infty \overline{I_{-p}^2\left(\frac{\nu}{c}P\right)} + \sum_1^\infty \overline{I_p^2\left(\frac{\nu}{c}P\right)}\right\}.$$

Nach den Regeln

$$I_{-p}^2(x) = I_p^2(x), \qquad 2\sum_1 I_p^2(x) = 1 - I_0^2(x)$$

läßt sich dafür schreiben:

$$\overline{I_2} = \frac{\sin^2 X}{R^2}\,|\Psi|^2 N\left(1 - \overline{I_0^2\left(\frac{\nu}{c}P\right)}\right).$$

Insgesamt ist also die Intensität der Streustrahlung:

$$(14)\quad \boxed{\bar{I} = \overline{I_1} + \overline{I_2} = \frac{\sin^2 X}{R^2}\,|\Psi|^2 N\left(1 - \overline{I_0\left(\frac{\nu}{c}P\right)}^2\right)}$$

Der Vergleich mit (13) ergibt die Temperaturabhängigkeit.

Wie bei Debye tritt bei der Intensität der diffusen Strahlung als Faktor die Differenz zwischen 1 und dem Temperaturfaktor auf, der für die Interferenzmaxima gilt.

§ 4. Die Eigenschwingungen des Kristallgitters und ihr Einfluß bei den Interferenzpunkten

Wir benutzen die auf Born zurückgehende Theorie der Eigenschwingungen in der Form, die ihr Waller gegeben hat.[1] Zur Festlegung einer Eigenschwingung bedient man sich des durch die Größen $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ definierten Phasenpunktes, dessen Bedeutung für Richtung und Wellenlänge $\bar{\lambda}$ aus den drei Gleichungen[2]

$$(15)\quad \varphi_a = \frac{2\pi}{\bar{\lambda}}(\mathfrak{a}_a\,\mathfrak{S})$$

hervorgeht, in denen $\mathfrak{S}$ den Einheitsvektor in der Wellennormalen bedeutet. Die Schwingung eines Atoms der Zelle l_1, l_2, l_3 ist, soweit sie von dieser Eigenschwingung herrührt, proportional zum Cosinus oder Sinus von

$$(16)\quad (l\varphi) = \sum_{a=1}^{3} l_a \varphi_a = \frac{2\pi}{\bar{\lambda}}\left((\Sigma l_a \mathfrak{a}_a), \mathfrak{S}\right),$$

woraus die Bedeutung von λ als Wellenlänge hervorgeht. Die

1) Vgl. Anm. 3), 4) und 8) auf S. 877.
2) I. Waller, Dissertation, Gl. (21).

Richtung ist durch die Verhältnisse der φ_a festgelegt. Die Phasengrößen können die Werte annehmen[1])

$$(17) \qquad \varphi_a = \left(\frac{1}{2} + p_a\right)\frac{2\pi}{L_a} - \pi; \quad (p_a = 0, 1, 2 \ldots L_a - 1),$$

es gibt ihrer also $L_1 L_2 L_3 = N$, die den sich nach allen drei Richtungen $-\pi$ bis $+\pi$ erstreckenden „Phasenkubus" mit gleichmäßiger Dichte erfüllen (Verteilungssatz von Born und Karmán). Aber Waller zeigt, daß man nur die Hälfte K dieses Kubus[2]) braucht, um zu allen Eigenschwingungen zu gelangen. Man kann ihn durch irgendeine durch seinen Mittelpunkt gehende Ebene in zwei Hälften zerlegen und die eine fortlassen.

Zu jedem Phasenpunkt gehören $3s$ Eigenfrequenzen $\omega_{j\varphi}$ $(j = 1, 2 \ldots s)$, wo s, wie erwähnt, die Zahl der der Basis angehörenden Atome bedeutet. Die $\omega_{j\varphi}$ sind im allgemeinen voneinander verschieden. Jedoch ist in der Literatur schon mehrfach hervorgehoben, daß die Symmetrieelemente des Kristalls unter Umständen mehrere davon gleich machen. Es müssen nämlich alle Phasenpunkte, welche dieselbe Wellenlänge $\bar{\lambda}$ und krystallographisch gleichwertige Richtungen $\mathfrak{S}$ ergeben, in den Werten der zugehörigen Frequenzen übereinstimmen. Abgesehen aber von diesen Fällen dürfte es keine einfachen Beziehungen von der Form $\Sigma p_a \omega_a = 0$ zwischen den Eigenfrequenzen geben. Zwar rechnet Debye einmal mit Eigenschwingungen, die zueinander harmonisch sind. Aber er tut dies auf Grund der elastischen Kontinuumsgleichungen, die für diese Frage nicht als hinreichend genau zu betrachten sind. Das Dispersionsgesetz, das Born und Karmán[3]) für das lineare Gitter abgeleitet haben, beweist zur Genüge, daß solche Beziehungen wenigstens mit *kleinen* ganzen Zahlen p_a nicht bestehen. Große Zahlen p_a aber kommen wegen der Faktoren $J_p\left(\frac{\nu}{c} P_a\right)$ in (8) ohnehin für uns nicht in Betracht.

Die Entfernung des k-ten Atoms in der Zelle l_1, l_2, l_3 in einer der drei willkürlich wählbaren, aufeinander senkrechten

---

1) I. Waller, Dissertation, Gl. (17).

2) Bei Waller ist K der ganze, K' der halbe Phasenkubus. Da wir stets nur den halben brauchen, setzen wir für ihn das Zeichen K.

3) M. Born und Th. v. Karmán, Physik. Ztschr. 13. S. 297. 1912.

Richtungen x_1, x_2, x_3 von seiner Ruhelage ist dann gegeben durch[1])

$$(18)\quad \begin{cases} u^l_{k x_\alpha} = \dfrac{1}{\sqrt{m_k}} \displaystyle\sum_K \sum_j \Big\{ \big(A_{kj\varphi x_\alpha} \cos(l\varphi) - B_{kj\varphi x_\alpha} \sin(l\varphi)\big) P_{j\varphi} \\ \qquad + \big(A_{kj\varphi x_\alpha} \sin(l\varphi) + B_{kj\varphi x_\alpha} \cos(l\varphi)\big) Q_{j\varphi} \Big\}, \end{cases}$$

wobei $P_{j\varphi}$ und $Q_{j\varphi}$ die eigentlichen Freiheitsgrade sind, die unabhängig voneinander nach dem Gesetz

$$(19)\quad P_{j\varphi} = p_{j\varphi} \cos(\omega_{j\varphi} t - \vartheta_{j\varphi}),\quad Q_{j\varphi} = q_{j\varphi} \cos(\omega_{j\varphi} t - \tau_{j\varphi})$$

schwingen. Die $A_{kj\varphi x_\alpha}$ und $B_{kj\varphi x_\alpha}$ gehorchen dabei den Gleichungen[2]):

$$(20)\quad \begin{cases} \displaystyle\sum_j \big(A_{kj\varphi x_\alpha} A_{k'j\varphi x_\beta} + B_{kj\varphi x_\alpha} B_{k'j\varphi x_\beta}\big) \\ \qquad = \dfrac{2}{N}, \text{ wenn } k = k' \text{ und } \alpha = \beta, \\ \qquad = 0, \text{ sonst} \end{cases}$$

Diese Formeln beweisen, daß jedes $A_{kj\varphi x_\alpha}$ und $B_{kj\varphi x_\beta}$ von der Größenordnung $1/\sqrt{Ns}$ ist, wo Ns die bei einem einigermaßen ausgedehnten Kristall sehr große Zahl aller Atome ist. Andererseits sind nach der Quantentheorie die Mittelwerte

$$(21)\quad \overline{p^2_{j\varphi}} = \overline{q^2_{j\varphi}} = \frac{1}{\omega^2_{j\varphi}} \left[\frac{\frac{h\omega_{j\varphi}}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega_{j\varphi}}{2\pi k T}} - 1} + L(\omega_{j\varphi}) \right] = g(\omega_{j\varphi}),$$

wenn $L(\omega_{j\varphi})$ die Nullpunktsenergie darstellt, deren Existenz wir hier als eine offene Frage betrachten. Nach der für $|x| < 2\pi$ gültigen Entwicklung

$$(22)\quad P(x) = \frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{1}{2} x + \frac{B_2}{2!} x^2 + \frac{B_4}{4!} x^4 + \cdots$$

(B_i die Bernoullischen Zahlen), gilt also für den Fall

$$\frac{2\pi k T}{h\omega_{j\varphi}} \gg \frac{1}{2\pi}$$

$$\frac{\overline{p^2_{j\varphi}}}{m_k} = \frac{\overline{q^2_{j\varphi}}}{m_k} = \frac{1}{m_k \omega^2_{j\varphi}} \left(kT - \frac{h\omega_{j\varphi}}{4\pi} + L(\omega_{j\varphi}) \right).$$

---

1) Waller, Gleichung (12a) in Verbindung mit (10').

2) M. Born und Th. v. Karmán, Physik. Ztschr. 13. S. 297. 1912. Gleichung (7a).

Für die überwiegende Mehrzahl der Eigenschwingungen ist aber $\omega_{j\varphi}$ von der in § 3 angegebenen Größenordnung $10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Ebenso sind die $\frac{p_{j\varphi}}{\sqrt{m_s}}$ und $\frac{q_{j\varphi}}{\sqrt{m_s}}$ wie damals das P von der Größenordnung 10^{-8} cm. Der Beitrag einer einzelnen Eigenschwingung oder auch aller Eigenschwingungen von gleicher Frequenz zu $u^l_{hx_a}$ (und jeder Beitrag ist eins der P_a in Gleichung (8)) ist also gewiß so klein, daß für die Besselschen Funktionen J_p daselbst Näherungswerte, wie die in (10) angeführten vollkommen ausreichend, und insbesondere Indizes p, die größer als 1, außer Betracht gelassen werden können. Die grundlegenden Voraussetzungen (3) und (3a) in § 2 sind hier gut erfüllt.

Unabhängig von aller Rechnung erkennt man dasselbe mittels des Überlegung, daß die Energie einer Eigenschwingung höchstens gleich kT ist, daß der Anteil des einzelnen Atoms an der kinetischen Energie aber, da doch mit Ausnahme weniger alle Ns Atome von ihr in Mitleidenschaft gezogen werden, von der Größenordnung kT/Ns sein muß.

Der Anteil der Schwingung ν an dem Wert (8) von E ist unter diesen Umständen, sofern es sich um die Streuung des k-ten Atoms in der Zelle l_1, l_2, l_3 handelt:

$$(23)\quad E^l_{\nu k} = \frac{\sin X}{R}\,\Psi_k\, e^{i\left[\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)+(l\Delta)+(\vartheta^k\Delta)\right]}\prod_{K,j}{}^{*} J_0\left(\frac{\nu}{c}P^l_{kj\varphi}\right).$$

Dabei ist schon für $\mathfrak{r}_0$ der am Ende von § 1 angegebene Wert gesetzt. Die Produktbildung ist über alle Phasenpunkte des halben Phasenkubus K und über alle $3s$ zum gleichen Phasenpunkt gehörenden Eigenschwingungen auszuführen, jedoch mit der durch den Stern hervorgehobenen Einschränkung, daß etwa vorhandenen gleichen Eigenfrequenzen hier nur ein Faktor entspricht. Wir haben in § 2 die Möglichkeit einer solchen Zusammenfassung aller Schwingungen gleicher Frequenz zu einer betont. Sie ist hier notwendig, weil bei Benutzung der anderen Möglichkeit, jeder Eigenschwingung einen eigenen Faktor entsprechen zu lassen, die Kombination $\omega_\alpha - \omega_\beta$ für zwei gleiche ω wieder einen Anteil zur Schwingung ν lieferte. Dies ist jetzt ausgeschlossen, weil bei dieser Rechnungsart

keine zwei Faktoren in dem Produkt von (8) dasselbe ω haben. Von den Indizes am $P^l_{kj\varphi}$ weisen l und k auf das in Rede stehende Atom, φ auf den Phasenpunkt und j auf eine bestimmte der zu ihm gehörenden Eigenschwingungen hin. $P^l_{kj\varphi}$ ist also gleich dem Produkt von $2\sin\frac{1}{2}\chi$ mit der Amplitude des betreffenden Atoms in der Richtung $\mathfrak{H}$, soweit sie von der Eigenschwingung φ, j herrührt falls sich der Faktor auf eine einzige Eigenschwingung bezieht. Handelt es sich aber um mehrere, einander gleiche Frequenzen, so ist $P^l_{kj\varphi}$ schon die Amplitude in der genannten Richtung, wie sie sich aus dem Zusammenwirken aller dieser Schwingungen ergibt, multipliziert mit $2\sin\frac{1}{2}\chi$.

Für kleine Werte von x gilt bis auf Größen von der Ordnung x^6

$$I_0(x) = e^{-\frac{x^2}{4}+\frac{x^4}{64}}. \tag{24}$$

Wir setzen dies in (23) ein, lassen aber sogleich das dem x^4 entsprechende Glied des Exponenten fort, auf das wir überhaupt nur zu dem Zweck hingewiesen haben, zu zeigen, daß bei Fortsetzung der Näherung ein *positiver* Summand zu dem hier zu berechnenden Wert des Exponenten hinzutritt. Indem wir sogleich über alle Atome summieren, finden wir:

$$\sum_{lk} E^l_{\nu k} = \frac{\sin X}{R} e^{i\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)} \sum_{lk} \Psi_k e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sum^{*}_{Kj}\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2} e^{i\left((\mathfrak{l}\Delta)+(\mathfrak{d}^k\Delta)\right)}.$$

Die Intensität ist:

$$I_\nu = \frac{\sin^2 X}{R^2} \sum_{ll'kk'} \Psi_k \bar{\Psi}_{k'} e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sum^{*}_{Kj}\left[\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2+\left(P^{l'}_{k'j\varphi}\right)^2\right]} \cdot e^{i\left((\mathfrak{l}-\mathfrak{l}',\Delta)+(\mathfrak{d}^k-\mathfrak{d}^{k'},\Delta)\right)}.$$

Das Sternzeichen an Σ^* hat dieselbe Bedeutung, wie an dem Π^* in (23); $\bar{\Psi}_{k'}$ ist der zu $\Psi_{k'}$ konjugiert komplexe Wert.

Hier ist nun das Mittel über alle möglichen Werte der Amplituden und Phasen der Eigenschwingungen zu bilden. Zunächst dürfen wir hier, wo

$$e^{-\frac{x^2}{4}} = 1 - \frac{x^2}{4}$$

ist, diese Mittelbildung im Exponenten von e vornehmen. Sodann hebt sie die bis hierher erforderliche Sonderbehandlung der Eigenschwingungen gleicher Frequenz auf. Denn setzen sich mehrere Schwingungen gleicher Frequenz am gleichen Massenpunkt mit lediglich vom Zufall abhängigen Phasen zusammen, so ist das mittlere Amplitudenquadrat der resultierenden Schwingung gleich der Summe aus den Amplitudenquadraten der Einzelschwingungen. Wir lassen deshalb den Stern an $\sum_{Kj}$ von hier an fort. Drittens aber ist

$$\sum_{Kj} (P^l_{kj\varphi})^2 = \sigma_k \tag{25}$$

von dem Index l (genauer von den drei Indizes l_1, l_2, l_3) unabhängig und kann ohne diesen Index geschrieben werden. Zwar kann eine bestimmte Eigenschwingung ein bestimmtes Atom ganz unberührt lassen. Aber abgesehen von Randatomen kann jener Wert nicht mehr von der Zelle abhängen, die wir ins Auge fassen. Dies bestätigt die Rechnung. Bevor wir sie ausführen, stellen wir noch als Wert der beobachtbaren Intensität der Schwingung ν fest:

$$\bar{I}_\nu = \frac{\sin^2 X}{R^2} \sum_{ll'kk'} \Psi_k e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k} e^{i(\delta^k A)} \cdot \bar{\Psi}_{k'} e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_{k'}} e^{i(\delta^{k'} A)} e^{i(l-l',A)}.$$

Die Summation nach l und l' läßt sich hier genau so vollziehen, wie wenn die Atome völlig ruhten, und liefert:

$$\boxed{\bar{I}_\nu = \frac{\sin^2 X}{R^2} \left| \sum_k \Psi_k e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k} e^{i(\delta^k A)} \right|^2 \prod_{a=1}^{3} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} L_a A_a}{\sin^2 \frac{1}{2} A_a}} \tag{26}$$

Wir holen jetzt die angekündigte Rechnung nach. Eine der bisher willkürlichen Koordinatenrichtungen x_a legen wir in der Richtung $\mathfrak{H}$, in der die allein in Betracht kommende Schwingungskomponente liegt. Die nach dieser Richtung gebildeten Komponenten der Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ in (1′) bezeichnen wir mit a und b. Nach (5) und (6) ist

$$(P^l_{kj\varphi})^2 = 4 \sin^2 \frac{X}{2} \left((a^l_{kj\varphi})^2 + (b^l_{kj\varphi})^2 \right), \tag{27}$$

während sich nach (1′) $a^l_{kj\varphi}$ und $b^l_{kj\varphi}$ aus der von der Welle φ, j am Atom l, k hervorgerufenen Verrückung $u^l_{kj\varphi\mathfrak{H}}$ nach dem Schema berechnen:

$$u^l_{kj\varphi\mathfrak{h}} = a^l_{kj\varphi} \cos(\omega_{j\varphi} t) + b^l_{kj\varphi} \sin(\omega_{j\varphi} t). \tag{28}$$

Nach (18) und (19) ist aber

$$\begin{cases} u^l_{kj\varphi\mathfrak{h}} = \\ \frac{1}{\sqrt{m_k}} \{ p_{j\varphi} \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) - B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) \right) \cos(\omega_{j\varphi} t - \vartheta_{j\varphi}) \\ \quad + q_{j\varphi} \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) + B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) \right) \cos(\omega_{j\varphi} t - \tau_{j\varphi}) \}. \end{cases} \tag{29}$$

Also folgt:

$$a^l_{kj\varphi} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \{ p_{j\varphi} \cos\vartheta_{j\varphi} \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) - B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) \right) + q_{j\varphi} \cos\tau_{j\varphi} \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) + B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) \right) \},$$

$$b^l_{kj\varphi} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \{ p_{j\varphi} \sin\vartheta_{j\varphi} \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) - B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) \right) + q_{j\varphi} \sin\tau_{j\varphi} \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) + B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) \right) \}.$$

Durch Quadrieren und Addieren schließen wir daraus nach (27):

$$\begin{aligned} \left(P^l_{kj\varphi}\right)^2 = \frac{4}{m_k} \sin^2\frac{\chi}{2} \{ & p^2_{j\varphi} \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) - B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) \right)^2 \\ & + q^2_{j\varphi} \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) + B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) \right)^2 \\ & + 2 p_{j\varphi} q_{j\varphi} \cos(\vartheta_{j\varphi} - \tau_{j\varphi}) \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) - B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) \right) \\ & \left(A_{kj\varphi\mathfrak{h}} \sin(l\varphi) + B_{kj\varphi\mathfrak{h}} \cos(l\varphi) \right) \}. \end{aligned}$$

Bei der Mittelbildung über die Amplituden und Phasen der beiden hier betrachteten Schwingungen fällt der letzte Summand fort. Es bleibt nach (21)

$$\overline{\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2} = \frac{4}{m_k} \sin^2\frac{\chi}{2} g(\omega_{j\varphi}) \left(A^2_{kj\varphi\mathfrak{h}} + B^2_{kj\varphi\mathfrak{h}} \right), \tag{30}$$

also wird

$$\sigma_k = \sum_{K,j} \overline{\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2} = \frac{4}{m_k} \sin^2\frac{\chi}{2} \sum_{K,j} g(\omega_{j\varphi}) \left(A^2_{kj\varphi\mathfrak{h}} + B^2_{kj\varphi\mathfrak{h}} \right). \tag{31}$$

Man ersieht an (30), daß schon infolge des Zusammenwirkens der beiden stehenden Wellen, von denen Gleichung (18) handelt, $\overline{\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2}$ von l unabhängig wird. Dasselbe gilt mithin von σ_k.

Nach (26) liegt alle Intensität der Schwingung ν in den Interferenzpunkten, deren Lage durch die Gleichungen

$$A_a = 2 h_a \pi$$

bestimmt ist. Da σ_k mit der Temperatur ansteigen muß, be-

dingt die Temperaturerhöhung *im allgemeinen* eine Schwächung der Intensität. Diese Schwächung kommt aber nicht dadurch zustande, daß die Intensität dieser Schwingungen zum Teil in andere Richtungen geworfen wird, sondern dadurch, daß der Dopplereffekt schon am einzelnen Atom die Intensität der Schwingung ν zugunsten anderer Schwingungen verringert. Da nach (26) der Strukturfaktor von der Temperatur abhängt, erscheint es nicht als ausgeschlossen, daß die Intensität in einem gewissen Temperaturintervall einmal ansteigt, und zwar, trotzdem die Gestalt der Gitterbasis, also die Brüche δ^a, nach dieser Theorie nicht von der Temperatur abhängen. Die Anstiege der Intensität, welche Gibbs[1]) beim Quarz beobachtet und wohl mit Recht auf Änderungen der Basis zurückführt, fallen hingegen aus dem Rahmen dieser Untersuchung heraus. Solange man die potentielle Energie des Gitters als quadratische Funktion der Atomverrückungen ansetzt, kann man diese Basisänderungen ebensowenig theoretisch erklären, wie die Wärmeausdehnung, mit der sie eng verknüpft sind.

Nach (31) ist der in (26) auftretende Exponent

$$\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k = \frac{\nu^2}{c^2}\,\frac{\sin^2\frac{1}{2}\chi}{m_k}\sum_{Kj} g(\omega_j\varphi)(A^2_{kj\varphi\mathfrak{h}} + B^2_{kj\varphi\mathfrak{h}}).$$

Er stimmt genau überein mit dem Exponenten M_k in Wallers entsprechender Formel (35). Wählt man dort nämlich die Richtung $\mathfrak{h}$ zur z-Achse und bedenkt, daß dann vermöge der Interferenzbedingungen (Braggsches Spiegelungsgesetz) für den Richtungskosinus α, β, γ von $\mathfrak{s}$ und $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ von $\mathfrak{s}_1$ die Gleichungen

$$\alpha = \alpha_0, \quad \beta = \beta_0, \quad \gamma = -\gamma_0 = \sin\frac{\chi}{2}$$

gelten, setzt man ferner nach Wallers Gleichung (9)

$$|C_{kjs}|^2 = A^2_{kjs} + B^2_{kjs}$$

und schließlich $\varkappa = \frac{\nu}{c}$, so erhält man aus seiner Gleichung (35″):

$$M_k = \frac{\nu^2}{c^2}\,\frac{\sin^2\frac{1}{2}\chi}{m_k}\sum_{Kj} g(\omega_j)(A^2_{kjs} + B^2_{kjs}).$$

---

1) Vgl. Anm. 1 auf S. 878.

Wir finden also genau denselben Wärmefaktor[1]) *für die Intensität eines Interferenzpunktes wie die ältere Theorie. Alle Erörterungen über ihn gelten auch für die hier vertretene Dopplertheorie.*

Die Beobachtung ergibt stets eine größere Temperaturabhängigkeit, als die Theorie. Man kann sich fragen, ob nicht eine Fortführung der Reihenentwicklung für die Funktion I_0 die Übereinstimmung verbessere. Nach Gleichung (20) kommt dabei aber zu dem negativen Exponenten $-\frac{1}{3}x^2$, auf dem die obigen Entwicklungen beruhen, ein notwendig positiver Summand hinzu. Die Frage scheint danach zu verneinen zu sein.

§ 5. Die diffuse Streustrahlung

Um den Interferenzeffekt für die Schwingung $\nu + \omega$ zu ermitteln, bei der ω irgendeine „hervorgehobene" Eigenschwingungsfrequenz bedeutet, trennen wir zunächst die beiden, bisher zur selben Eigenschwingung gerechneten stehenden Wellen in Gleichung (18), die dort durch $P_{j\varphi}$ und $Q_{j\varphi}$ voneinander unterschieden sind. Wir tun dies, damit die Phase ϑ_a in Gleichung (8) einen allen Atomen gemeinsamen Wert, nämlich den der Phase der stehenden Welle, erhält. Wir müssen aber nach dem obigen mit der Möglichkeit rechnen, daß dieselbe Frequenz auch noch bei m anderen Eigenschwingungen auftritt. Wir haben dann $2m$ auf sie bezügliche Faktoren in (8), die wir mittels der Zahl $\varkappa$ numerieren. Wir setzen jetzt also bei den m ersten von diesen Faktoren

$$u^l_{k\varkappa\mathfrak{l}} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} p_k \left(A_{k\varkappa}\cos(l\varphi_\varkappa) - B_{k\varkappa}\sin(l\varphi_\varkappa)\right)\cos(\omega t - \vartheta_\varkappa);$$

$$0 < \varkappa \leqq m$$

und nach (5)

$$P^l_{k\varkappa} = \frac{2\sin\frac{1}{2}\chi}{\sqrt{m_k}} p_\varkappa \left(A_{k\varkappa}\cos(l\varphi_\varkappa) - B_{k\varkappa}\sin(l\varphi_\varkappa)\right), \tag{32}$$

bei den anderen m Faktoren hingegen

$$u^l_{k\varkappa\mathfrak{l}} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} q_k \left(A_{k\varkappa}\sin(l\varphi_\varkappa) + B_{k\varkappa}\cos(l\varphi_\varkappa)\right)\cos(\omega t - \vartheta_\varkappa); \quad m < \varkappa \leqq 2m$$

1) I. Waller läßt den Index φ in seinen Formeln fort; dieser Unterschied ist rein äußerlich.

$$(33)^1) \qquad P^l_{k\varkappa} = \frac{2\sin\frac{1}{2}\chi}{\sqrt{m_k}}\, q_\varkappa \left(A_{k\varkappa}\sin(l\varphi_\varkappa) + B_{k\varkappa}\cos(l\varphi_\varkappa)\right).$$

Die anderen, nicht hervorgehobenen Eigenschwingungen hingegen behandeln wir in dem Produkt von (8) wie früher, d. h. wir fassen alle, welche die gleiche Frequenz haben, zu je einem Faktor zusammen. Der Anteil der Schwingung $\nu + \omega$ an der vom Atom l, k gestreuten Feldstärke E^l_k wird dann nach (8) in erster Näherung

$$E^l_{k,(\nu+\omega)} = i\frac{\sin X}{R}\,\Psi_k\, e^{i(\nu+\omega)\left(t-\frac{R}{c}\right)}\, e^{i\left[(lA)+\frac{\omega}{\nu}(lB)+(\delta^k A)+\frac{\omega}{\nu}(\delta^k B)\right]},$$

$$\times \sum_{\varkappa=1}^{2m} I_1\left(\frac{\nu}{c}P^l_{k\varkappa}\right) e^{-i\Phi_k} \prod_{Kj}{}' I_0\left(\frac{\nu}{c}P^l_{kj\varphi}\right).$$

Dabei ist zu setzen:

$$(34) \quad B_\alpha = \frac{\nu}{c}(a_\alpha \mathfrak{s}), \quad (lB) = \sum_{\alpha=1}^{3} l_\alpha B_\alpha, \quad (\delta^k B) = \sum_{\alpha=1}^{3}(\delta_\alpha{}^k B_\alpha)$$

und das Zeichen Π' weist auf den Ausschluß der $2m$ hervorgehobenen Schwingungen von der Produktbildung hin.

Nun setzen wir:

$$I_1(x) = \frac{x}{2}\left(1 - \frac{x^2}{8}\right) = \frac{x}{2}e^{-\frac{x^2}{8}}; \qquad I_0(x) = e^{-\frac{x^2}{4}}$$

und finden für die Überlagerung der Streuwellen alle Atome:

$$\sum_{lk} E^l_{k,(\nu+\omega)} = \frac{i\nu}{2c}\,\frac{\sin X}{R}\, e^{i(\nu+\omega)\left(t-\frac{R}{c}\right)} \sum_{\varkappa=1}^{2m} e^{-i\Phi_\varkappa}$$

$$\sum_{lk} \Psi_k\, e^{i\left[(\delta^k A)+\frac{\omega}{\nu}(\delta^k B)\right]} P^l_{k\varkappa}\, e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\left(\sum_j{}'\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(P^l_{k\varkappa}\right)^2\right)}$$

$$\cdot\, e^{i\left[(lA)+\frac{\omega}{\nu}(lB)\right]}.$$

Hier weist das Zeichen $\sum'$ entsprechend dem vorhergehenden Π' auf den Ausschluß der $2m$ hervorgehobenen Schwingungen hin. Die zugehörige Schwingungsenergie ist in unserem willkürlichen Maße

---

1) Je ein Glied der Summe in (18) kommt zustande, indem man die Schwingungen $\varkappa = 1$ und $\varkappa = m + 1$, $\varkappa = 2$ und $\varkappa = m + 2$ usw. zusammenfaßt.

$$I_{\nu+\omega} = \frac{\nu^2}{4c^2}\,\frac{\sin^2 X}{R^2}$$
$$\cdot \sum_{\varkappa\varkappa'} e^{i(\vartheta_{\varkappa'}-\vartheta_{\varkappa})} \sum_{ll'kk'} \Psi_k \bar{\Psi}_{k'} e^{i\left(\delta^k-\delta^{k'},\, A+\frac{\omega}{\nu}B\right)}$$
$$P^l_{k\varkappa} P^{l'}_{k'\varkappa'} e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\left(\sum_{Kj}'\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2+\left(P^{l'}_{k'j\varphi}\right)^2+\frac{1}{2}\left(P^l_{k\varkappa}\right)^2+\frac{1}{2}\left(P^{l'}_{k'\varkappa'}\right)^2\right)}$$
$$\cdot e^{i\left(l-l',\, A+\frac{\omega}{\nu}B\right)}.$$

Die Mittelung nach den Amplituden und Phasen der Eigenschwingungen vollziehen wir in zwei Schritten, nämlich zuerst nur nach den nicht hervorgehobenen Schwingungen. Dabei können wir wie oben die Mittelung im Exponenten von e vornehmen. Sie führt bei den Summen über

$$\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2 \quad \text{und} \quad \left(P^{l'}_{k'j\varphi}\right)^2$$

auf von l und l' unabhängige Werte, wie in § 4 gezeigt (vgl. (30) und (31)). Und da die Zahl der hervorgehobenen Schwingungen auf alle Fälle äußerst gering gegenüber der Gesamtzahl der Eigenschwingungen ist, können wir jetzt erstens die Summanden

$$\tfrac{1}{2}\left(P^l_{k\varkappa}\right)^2 \quad \text{und} \quad \tfrac{1}{2}\left(P^{l'}_{k'\varkappa}\right)^2$$

gegen diese Summen vernachlässigen und zweitens in diesen die Beschränkung auf die nicht hervorgehobenen Schwingungen aufheben, also wie in (25)

$$\sum_{Kj}\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2 = \sum_{K,j}\left(P^l_{kj\varphi}\right)^2 = \sigma_k, \qquad \sum_{Kj}\left(P^{l'}_{k'j\varphi}\right)^2 = \sigma_{k'}$$

setzen. Dies führt auf den Wert:

$$\overline{I_{\nu+\omega}} = \frac{\nu^2}{4c^2}\,\frac{\sin^2 X}{R^2} \sum_{\varkappa\varkappa'} e^{i(\vartheta_{\varkappa'}-\vartheta_{\varkappa})} \sum_{ll'kk'} P^l_{k\varkappa}\, \Psi_k e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k + i\left(\delta^k,\, A+\frac{\omega}{\nu}B\right)}$$
$$\cdot P^{l'}_{k'\varkappa'}\, \bar{\Psi}_{k'} e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_{k'} - i\left(\delta^{k'},\, A+\frac{\omega}{\nu}B\right)} \cdot e^{i\left(l-l',\, A+\frac{\omega}{\nu}B\right)}.$$

Nun lassen wir die Mittelung nach Amplituden und Phasen der hervorgehobenen Schwingungen folgen. Wegen der Unabhängigkeit der Phasen $\vartheta_{\varkappa}$ und $\vartheta_{\varkappa'}$, sofern $\varkappa$ und $\varkappa'$ voneinander verschieden sind, bleiben nur die Summanden mit gleichem $\varkappa$ und $\varkappa'$ übrig. Die Mittelung des Produktes $P^l_{k\varkappa} P^{l'}_{k'\varkappa}$ bringt bei der Hälfte der Zahlen $\varkappa$ nach (32) den Ausdruck

$$\overline{P^l_{k\varkappa}\,P^{l'}_{k'\varkappa}} = \frac{4\sin^2\frac{1}{2}\chi}{\sqrt{m_k m_{k'}}}\left(A_{k\varkappa}\cos(l\varphi_\varkappa) - B_{k\varkappa}\sin(l\varphi_\varkappa)\right)$$
$$\left(A_{k'\varkappa}\cos(l'\varphi_\varkappa) - B_{k'\varkappa}\sin(l'\varphi_\varkappa)\right)\overline{p_\varkappa^2} \qquad (\varkappa \leqq m),$$

bei der anderen Hälfte nach (33) den Ausdruck

$$\overline{P^l_{k\varkappa}\,P^{l'}_{k'\varkappa}} = \frac{4\sin^2\frac{1}{2}\chi}{\sqrt{m_k m_{k'}}}\left(A_{k\varkappa}\sin(l\varphi_\varkappa) + B_{k\varkappa}\cos(l\varphi_\varkappa)\right)$$
$$\left(A_{k'\varkappa}\sin(l'\varphi_\varkappa) + B_{k'\varkappa}\cos(l'\varphi_\varkappa)\right)\overline{q_\varkappa^2} \qquad (\varkappa > m)$$

hervor. Nach (21) ist

$$\overline{p_\varkappa^2} = \overline{q_\varkappa^2} = g(\omega).$$

Das Ergebnis der vollständigen Mittelung lautet daher:

$$\overline{I_{\nu+\omega}} = \frac{\nu^2}{c^2}\sin^2\frac{\chi}{2}\,\frac{\sin^2 X}{R^2}\,g(\omega)$$
$$\Bigg\{\sum_{\varkappa=1}^{m}\Bigg|\sum_{kl}\frac{\Psi_k}{\sqrt{m_k}}\left(A_{k\varkappa}\cos(l\varphi_\varkappa) - B_{k\varkappa}\sin(l\varphi_\varkappa)\right)$$
$$e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k + i\left(\delta^k,\,A+\frac{\omega}{\nu}B\right)}\,e^{i\left(l,\,A+\frac{\omega}{\nu}B\right)}\Bigg|^2$$
$$+\sum_{\varkappa=m+1}^{2m}\Bigg|\sum_{kl}\frac{\Psi_k}{\sqrt{m_k}}\left(A_{k\varkappa}\sin(l\varphi_\varkappa) + B_{k\varkappa}\cos(l\varphi_\varkappa)\right)$$
$$e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k + i\left(\delta^k,\,A+\frac{\omega}{\nu}B\right)}\,e^{i\left(l,\,A+\frac{\omega}{\nu}B\right)}\Bigg|^2\Bigg\}.$$

Die Summationen nach l_1, l_2, l_3 sind hier leicht zu vollziehen; es ist nämlich

$$(35)\quad \begin{cases} \sum_{l_a=-1/2 L_a}^{l_a=+1/2 L_a}\sum\sum\cos(l\varphi_\varkappa)\,e^{i(lA)} = \frac{1}{2}\sum\sum\sum\left[e^{i(l,\,A+\varphi_\varkappa)} + e^{i(l,\,A-\varphi_\varkappa)}\right] \\ \quad = \frac{1}{2}\left[\prod_{a=1}^{3}\frac{\sin\frac{1}{2}L_a(A_a+\varphi_{a\varkappa})}{\sin\frac{1}{2}(A_a+\varphi_{a\varkappa})} + \prod_{a=1}^{3}\frac{\sin\frac{1}{2}L_a(A_a-\varphi_{a\varkappa})}{\sin\frac{1}{2}(A_a-\varphi_{a\varkappa})}\right] \\ \quad = \frac{1}{2}(\Pi_\varkappa(+) + \Pi_\varkappa(-)). \end{cases}$$

$$(36)\quad \sum_{l_a=-1/2 L_a}^{l_a=+1/2 L_a}\sum\sum\sin(l\varphi_\varkappa)\,e^{i(lA)} = \frac{1}{2i}\left[\Pi_\varkappa(+) - \Pi_\varkappa(-)\right].$$

Die Einsetzung dieser Werte ergibt:

$$\overline{I_{\nu+\omega}} = \frac{\nu^2}{4c^2}\sin^2\frac{\chi}{2}\,\frac{\sin^2 X}{R^2}\,g(\omega)\sum_{n=1}^{2m}\Big|\sum_k \frac{\Psi_k}{\sqrt{m_k}}\,e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k + i(\delta^k A)}$$
$$\big((A_{kn} + iB_{kn})\,\Pi_n(+) + (A_{kn} - iB_{kn})\,\Pi_n(-)\big)\Big|^2,$$

wo in $\Pi_n(+)$ und $\Pi_n(-)$ eigentlich $A_a + \frac{\omega}{\nu}B_a$ statt A_a zu setzen ist. Aber nach der in (34) gegebenen Definition der B sind das stets wie die A mäßig große Zahlen; ω/ν ist aber wohl immer kleiner als 10^{-6}. Also verlegen wir die Maxima der Produkte $\Pi(+)$ und $\Pi(-)$ um keinen irgendwie merklichen Betrag, wenn wir in ihnen $\frac{\omega}{\nu}B_a$ fortlassen. Aus demselben Grunde, und da die δ^k echte Brüche sind, haben wir jetzt auch $i\left(\delta^k\frac{\omega}{\nu}B\right)$ im Exponenten von e gestrichen.

Die Maxima von $\Pi_n(+)$ und $\Pi_n(-)$ liegen, wo

$$A_a = 2h_a\pi \mp \varphi_{an}$$

ist; verändern wir ein A_a um den Betrag $2\pi/L_a$, so kommen wir zu einer der dem Maximum nächsten Nullstelle. Nun sind wir die absolut kleinsten Werte eines φ_a nach (17) $\pm\frac{\pi}{L_a}$, da wir die L_a als gerade Zahlen eingeführt haben; die nächst größeren Werte sind schon $\pm 3\frac{\pi}{L_a}$. Nur, wenn die φ_a diese kleinsten Werte haben, überdecken sich die Maxima von $\Pi_n(+)$ und $\Pi_n(-)$ zum Teil. Sonst kann man das Produkt aus ihnen gleich Null setzen. Wir lassen es aber überhaupt fort. Denn erstens gäbe die Berücksichtigung in dem genannten Fall nur eine minimale Zusatzintensität zu den großen Maxima der Schwingung ν bei $A_a = 2k_a\pi$. Zweitens hängt diese ganze Diskussion an der Voraussetzung, daß die L_a gerade sind, was keine für die Erscheinung wesentliche Voraussetzung sein kann, sondern nur der mathematischen Bequemlichkeit dient. Wir schließen also:

$$(37)\quad \left\{\begin{aligned}&\overline{I_{\nu+\omega}} = \frac{\nu^2}{4c^2}\sin^2\frac{\chi}{2}\,\frac{\sin^2 X}{R^2}\,g(\omega)\\ &\cdot\sum_{n=1}^{2m}\Big\{\Big|\sum_k \frac{\Psi_k}{\sqrt{m_k}}\,e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k}\,e^{i(\delta^k A)}(A_{kn}+iB_{kn})\Big|^2\Pi_n^2(+)\\ &+\Big|\sum_k \frac{\Psi_k}{\sqrt{m_k}}\,e^{-\frac{\nu^2}{4c^2}\sigma_k}\,e^{i(\delta^k A)}(B_{kn}+iA_{kn})\Big|^2\Pi_n^2(-)\Big\},\end{aligned}\right.$$

wobei

$$(38)\quad \begin{cases} \Pi_{\varkappa}^{2}(+) = \prod_{a=1}^{s} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} L_a (A_a + \varphi_{a\varkappa})}{\sin^2 \frac{1}{2} (A_a + \varphi_{a\varkappa})} \\ \Pi_{\varkappa}^{2}(-) = \prod_{a=1}^{s} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} L_a (A_a - \varphi_{a\varkappa})}{\sin^2 \frac{1}{2} (A_a - \varphi_{a\varkappa})} \end{cases}$$

zu setzen ist. m ist die Zahl der Eigenschwingungen von der Frequenz ω. Dabei sind je zwei Summanden in (18), bei denen P und Q die gleichen Indizes tragen, als *eine* Eigenschwingung gezählt.

Will man den Anteil der Schwingung $\nu - \omega$ nach (8) berechnen, so ändert sich, da $i^{-1} I_{-1} = i \cdot I_1$ ist, gegenüber der durchgeführten Berechnung nur das Vorzeichen von $\vartheta_{\varkappa}$. Da diese Phasengröße ganz aus dem Ergebnis (37) herausgefallen ist, können wir einfach feststellen:

$$(39)\quad \overline{I_{\nu-\omega}} = \overline{I_{\nu+\omega}}.$$

Die Schwingungen $\nu \pm \omega_\alpha \pm \omega_\beta$ erhalten in ihrer Amplitude zwei Funktionen I_1 miteinander multipliziert, oder wenn $\omega_\alpha = \omega_\beta$ ist, ein I_2 als Faktor. Sie sind soviel schwächer, als die Schwingungen $\nu \pm \omega$, daß wir hier von ihnen absehen wollen.

Man erkennt an (37) und (39), daß die genannten Schwingungen „Geister" neben den durch (26) angezeigten Hauptmaxima hervorrufen. Aber jeder davon ist außerordentlich schwach gegen die letzteren wegen des Faktors $\frac{\nu^3}{c^3} \frac{g(\omega)}{m}$, in welchem $\frac{g(\omega)}{m}$ das mittlere Amplitudenquadrat einer einzelnen Eigenschwingung $P_{j\varphi}$ oder $Q_{j\varphi}$ von der Frequenz ω bedeutet. Freilich fallen die Maxima von $\nu + \omega$ und $\nu - \omega$ zusammen, und außerdem fallen alle Maxima an dieselbe Stelle, welche den $3s$ Schwingungen $\omega_{j\varphi}$ desselben Phasenpunktes φ entsprechen, so daß das $6s$-fache des in (37) angegebenen Wertes gleich der wirklichen Intensität ist. Aber das macht immer noch nicht viel aus.

Jedes Maximum der Schwingung $\nu \pm \omega$ hat übrigens nach (37) einen ihm eigentümlichen Strukturfaktor. Die Zu-

nahme der Streustrahlung mit wachsender Temperatur beruht auf dem Faktor $g(\omega)$.

Um unser Ergebnis mit dem von Waller zu vergleichen, muß man dessen Gleichung (37) heranziehen. Allerdings sind dort noch die Interferenzmaxima mitberücksichtigt, die nach unserer Gleichung (8) von Schwingungen von den Frequenzen $\nu + p_1\omega_1 + p_2\omega_2 \ldots$ erzeugt werden. Deswegen muß man sich beim Vergleich auf die Summanden mit $\nu = 1$ in Wallers Formel beschränken, Daß dann aber vollständige Übereinstimmung besteht, erkennt man unschwer, sobald man bei dem analogen Vergleich am Ende von § 4 die Richtung $\mathfrak{H}$ zur z-Achse macht.

Für die diffuse Streustrahlung stimmt also das Ergebnis der Dopplertheorie ebenfalls mit dem der älteren Berechnung überein, mit dem einzigen, der Beobachtung nicht zugänglichen Unterschied, daß diese Streustrahlung nach der Dopplertheorie etwas andere Frequenzen besitzt, als die einfallende. Und auch darin liegt kein sachlicher Widerspruch; denn Debyes Betrachtungsart behauptet die Konstanz der Schwingungszahl nur als Näherung für Zeiten, die gegenüber den Perioden der Eigenschwingungen klein sind. Beim Übergang von einem solchen Zeitabschnitt zum nächsten finden — nach seiner Darstellung — Phasensprünge statt, die unsere Veränderungen der Schwingungszahl einigermaßen vertreten. Immerhin kommt der wahre Sachverhalt hier wohl ein wenig besser zum Ausdruck.

Zusammenfassung

Die hier durchgeführte Abänderung der Methode, den Interferenzeffekt für thermisch bewegte Atome im Raumgitter nach dem Dopplerschen Prinzip zu berechnen, verändert somit von Grund aus den Gang der Rechnung, hingegen nichts an den Ergebnissen des älteren Verfahrens, das damit eine volle Bestätigung findet. Sie vermag daher auch die mangelnde Übereinstimmung mit den Beobachtungen nicht herzustellen; vielmehr bedarf die Theorie wohl noch in anderen Punkten der Abänderung.

Man kann vielleicht schon jetzt sagen, daß man bei dem großen Temperaturintervall, über das sich die Beobachtungen

erstrecken, mit der Annahme einer in den Atomverrückungen *quadratischen* potentiellen Energie nicht auskommt. In der Tat liefert diese Annahme bekanntlich keine Wärmeausdehnung des Kristalls, während sich die Ausdehnung bei den Versuchen in der Temperaturabhängigkeit des Glanzwinkels deutlich bemerkbar macht. Für die an diesem Punkte notwendige Abänderung der Theorie die optische Grundlage zu festigen, war der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Berlin, Juli 1926.

(Eingegangen 23. Juli 1926)

2. *Die Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums*[1]*;*

von Gerhard Pfestorf

§ 1. Die Methoden zur Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums

Die Bestimmung der optischen Konstanten (Brechungsindex n und Absorptionskoeffizient $\varkappa$) von polierten Metallflächen im ultravioletten Teil des Spektrums ist ein noch verhältnismäßig wenig bebautes Feld der experimentellen Physik. Es sind in der Hauptsache nur zwei umfangreichere Arbeiten von R. S. Minor[2]) und W. Meier[3]) erschienen, deren Resultate untereinander differieren. Es schien daher wünschenswert, diese Messungen unter Abänderung der Methode zu wiederholen, um über die mögliche Genauigkeit der Bestimmung der optischen Konstanten im Ultraviolett einen Aufschluß zu bekommen und festzustellen, ob Messungen in Luft an polierten Metallflächen Größen liefern, die man wirklich als optische „Konstante" eines Metalles bezeichnen kann.

Folgende Methoden stehen zur Messung von n und $\varkappa$ zur Verfügung:

1. Die Kundtsche Prismenmethode. Diese liefert unmittelbar, aber nur größenordnungsmäßig den Brechungsindex n.

2. Man bestimmt Haupteinfallswinkel und Hauptazimut oder bei einem beliebigen Einfallswinkel Phasendifferenz und Amplitudenverhältnis der beiden parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponenten und berechnet daraus nach den von Drude angegebenen Formeln die Konstanten n und $\varkappa$.

---

1) Jenaer Dissertation 1926.
2) R. S. Minor, Ann. d. Phys. **10**. S. 581. 1903.
3) W. Meier, Ann. d. Phys. **31**. S. 1017. 1910.

3. Man mißt einmal die auffallende und dann die unter einem Winkel α an der Metallfläche reflektierte Lichtintensität und berechnet daraus ebenfalls nach Drude n und $\varkappa$.

4. Bei durchsichtigen Metallschichten kann man durch Bestimmung des Polarisationszustandes des reflektierten und des durchgehenden Lichtes nach einer von K. Försterling[1]) angegebenen Theorie n und $\varkappa$ berechnen.

Da in vorliegender Arbeit ausschließlich massive Schichten untersucht werden sollten, kam nur Methode 2 oder 3 in Frage. Hr. Prof. Försterling, auf dessen Anregung am Ende des Wintersemesters 1922/23 diese Arbeit unternommen wurde, schlug zur Messung der Konstanten im ultravioletten Teil des Spektrums die Benutzung der lichtelektrischen Zellen vor.

Unter Anwendung der Methode 3 wurde zunächst versucht, die Intensität des auffallenden und des viermal reflektierten Lichtes bei verschiedenen Einfallswinkeln mit der Photozelle zu messen. Obgleich die endgültigen Messungen nach einer anderen Methode erfolgten, soll die technische Ausführung kurz mitgeteilt werden, da sie vielleicht anderweitig von Nutzen sein kann. Damit die Photozelle beim Vergleich der beiden Lichtbündel ihren Platz unverändert behalten konnte, mußte folgendes Spiegelmodell gebaut werden (Fig. 1). Je zwei Spiegel sind durch Parallelogrammführung stets parallel. Außerdem befindet sich der Spiegel 2 auf einem Arm, der sich bei Drehung des Spiegels 1 um den Winkel α um den doppelten Winkel 2α dreht. Dadurch trifft der an 1 reflektierte Lichtstrahl auch bei Änderung des Einfallswinkels stets denselben Punkt am Spiegel 2. Die Spiegel 3 und 4 sind durch dieselbe Anordnung miteinander verbunden. Beide Systeme I und II sind durch ein gekreuztes Stahlband so gekoppelt, daß der viermal reflektierte Lichtstrahl stets die Richtung des einfallenden behält. Die Verwendung der Photozellen brachte indes bei dem großen zu untersuchenden Spektralbereich und der geringen Lichtintensität erhebliche Schwierigkeiten mit

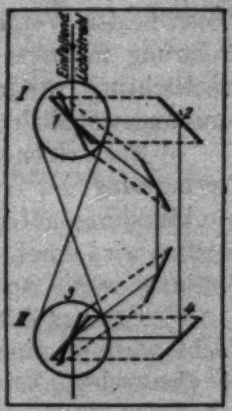


Fig. 1

1) K. Försterling, Gött. Nachrichten 449, 1911.

sich, so daß schließlich auf einen direkten Intensitätsvergleich mit der Photozelle verzichtet wurde und eine für photographische Messung geeignete Ausführung der Methode 2 gewählt wurde.

Die Bestimmung von Haupteinfallswinkel und Hauptazimut oder Phasendifferenz und Amplitudenverhältnis der beiden parallel und senkrecht schwingenden Komponenten kann jedoch nach verschiedenen Arten geschehen:

a) Im sichtbaren Gebiet wird gewöhnlich die Phasendifferenz der beiden Komponenten mittels eines Quarzkeilkompensators gemessen und aufgehoben, worauf mittels Nicols die Lage der wiederhergestellten Polarisationsebene ermittelt wird. Beträgt die Phasendifferenz $\pi/2$, so befindet man sich definitionsgemäß im Haupteinfallswinkel. Statt des Quarzkeilkompensators kann man auch eine gerade Anzahl von Metallreflexionen unter gleichem Winkel anwenden. Das am letzten Spiegel reflektierte Licht ist dann und nur dann linear polarisiert, wenn der Einfallswinkel der Haupteinfallswinkel ist. Diese beiden Verfahren erfordern aber die gleichzeitige Veränderung mehrerer Variablen, so daß sie wohl bei okularer Beobachtung rasch zum Ziel führen, bei Photographie aber eine ungewöhnlich große Zahl von Aufnahmen erfordern.

b) Nach einer von W. Voigt[1]) angegebenen Methode durch Ausmessung der Verschiebung eines vektoriellen Interferenzpunktsystems auf einer photographischen Platte, das hervorgerufen wird durch eine Kombination von 4 Quarzkeilen. Diese Methode wurde von Meier und Minor (a. a. O.) angewandt.

c) Unter 45° linear gegen die Einfallsebene polarisiertes Licht wird an einem Metallspiegel reflektiert und durch ein Rochonsches Prisma, Doppelbildprisma[2]), dessen Polarisationsrichtungen ebenfalls unter 45° gegen die Einfallsebene geneigt sind, in zwei Strahlen zerlegt. Die Intensität der beiden vom Rochonprisma gelieferten Komponenten ist dann und nur dann gleich, wenn das Licht unter dem Haupteinfallswinkel reflektiert wird, denn dann liegen die Hauptachsen des elliptisch polarisierten reflektierten Lichtes parallel und senkrecht zur Einfallsebene und nur in diesem Falle sind, wie aus der

1) W. Voigt, Phys. Zeitschr. 2. S. 303. 1901.

2) Beschreibung z. B. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik Bd. II, S. 850.

Fig. 2 hervorgeht, die Projektionen der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Vektoren auf die Achsen des Rochonprismas gleich (Fig. 2).

Ist so der Haupteinfallswinkel bestimmt, findet man das Hauptazimut zweckmäßigerweise folgendermaßen: Man stellt das Doppelbildprisma mit seinen Achsen parallel und senkrecht zur Einfallsebene und ändert durch Drehung des Polarisators die Komponenten des einfallenden Lichtes so lange, bis das reflektierte Licht zirkular polarisiert ist, also wieder beide Komponenten des Rochonprismas gleich stark sind. Dann gibt die Stellung des Polarisators das Hauptazimut. Durch die hier beschriebene Ausführung erreicht man, daß sowohl zur Messung des Haupteinfallswinkels als auch des Hauptazimuts nur *Gleichheit* von Lichtintensitäten festgestellt werden muß, was für jede photometrische Methode eine große Vereinfachung bedeutet, weshalb diese Ausführung endgültig gewählt wurde.

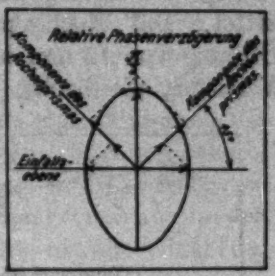


Fig. 2

§ 2. Die endgültig benutzte Ausführung der Methode 2c

Die bei der Arbeit gebrauchte Apparatur besteht aus der Lichtquelle, einer Heraeusquecksilberlampe, dem Monochromator und dem Polarisationsspektrometer. Der Strahlengang ist in der Fig. 3 gezeichnet. Der Monochromator und das Polarisationsspektrometer sind in der Werkstätte des hiesigen Institutes hergestellt worden. Der Monochromator besitzt Quarzflußspatachromate von 245 und 290 mm Brennweite und einer Öffnung von 20 und 25 mm, Zeisssche Projektionsspalte und als Ablenkungsprisma ein Straubelsches 60°-Quarzprisma. Die Mikrometerschraube des Monochromators ist in Wellenlängen sorgfältig ausgewertet. Der Durchmesser der Spaltrohre, in denen sich noch je zwei Blenden befinden, beträgt zur Verminderung des diffusen Lichtes 60 mm. Das Polarisationsspektrometer ist folgendermaßen gebaut: Im Brennpunkt eines Quarzflußspatachromaten von 250 mm Brennweite und von 20 mm Öffnung sitzt eine variable Kreisblende 0. Hinter dem Kollimatorrohre befindet sich in einem

vertikalen Teilkreis drehbar der Polarisator; auf dem drehbaren Spektrometerarm sitzt in einem zweiten vertikalen Teilkreis das Rochonprisma. Beide Teilkreise sowie der horizontale, zur Messung des Einfallswinkels dienende Spektrometerteilkreis sind auf Minuten ablesbar. Der Polarisator ist ein Nicolsches Prisma von 15 mm quadratischer Öffnung. Da es für ultraviolettes Licht durchlässig sein soll, ist es mit Glyzerin gekittet. Das Rochonprisma hat ebenfalls eine quadratische Öffnung von 15 mm und ist gleichfalls mit Glyzerin gekittet. Versuche, die beiden Kalkspatflächen wie beim Quarz oder

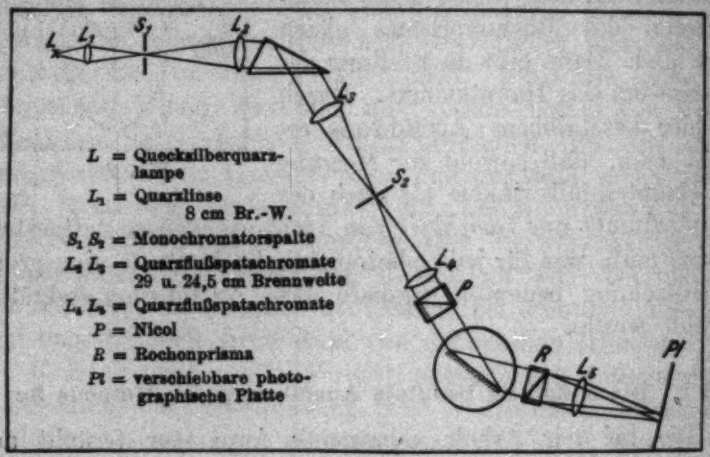


Fig. 3

Glas aufeinander aufzusprengen, führten wegen der allzu leichten Verletzbarkeit der polierten Kalkspatflächen nicht zum Ziel. Unmittelbar auf das Rochonprisma folgt in einem Verschluß das Aufnahmeobjektiv, ein Quarzflußspatachromat von 250 mm Brennweite und einer Öffnung von 25 mm. Dieser Achromat ist in einem Rohr zwecks scharfer Abbildung der Blende 0 verschiebbar angeordnet. Am Ende dieses Rohres sitzt der Halter für die Kassette, die für eine Plattengröße von 3×12 cm eingerichtet ist. Da die Lage der Bilder, die das Rochonprisma entwirft, von der Stellung der Achsen des Rochonprismas abhängig ist, ist der Kassettenhalter drehbar um die Achse des Kamerarohres. Es kann dadurch erreicht werden, daß auch bei Bestimmung des Haupteinfallswinkels, wenn nur die lange Seite der Platte ebenso wie das Rochonprisma unter 45° ge-

neigt gegen die Einfallsebene ist, sämtliche Bilder des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles auf einer Geraden parallel zur Plattenkante liegen, was für die Photometrierung der Platten von Vorteil ist. Die Größe des Bildes der Kreisblende auf der photographischen Platte beträgt 4 mm im Durchmesser. Die Plattengröße ist so bemessen, daß durch Weiterschieben der Kassette auch im äußersten gemessenen Ultraviolett noch 10 Aufnahmen auf der Platte Platz finden. Da es kaum möglich gewesen wäre, den Spiegel, der mit großer Sorgfalt auf dem üblichen Spektrometertisch senkrecht aufgestellt ist, im ultravioletten Spektrum bei einer Änderung des Einfallswinkels mit der Hand nachzustellen, ist am Spektrometer nach der von Langley angegebenen Methode eine Vorrichtung angebracht, die bewirkt, daß der Spiegel sich nur um den Winkel α dreht bei Drehung des Kamerarohres um den Winkel 2α.

Die Ausführung einer Meßreihe geht folgendermaßen vor sich: Nachdem der Polarisator und das Rochonprisma unter 45° gegen die Einfallsebene eingestellt sind und auch die lange Seite der Kassette unter 45° gegen die Einfallsebene geneigt aufgestellt ist, wird eine Serie von 10 Aufnahmen unter Änderung des Einfallswinkels um je 1° in dem Bereich aufgenommen, wo vermutlich der Haupteinfallswinkel liegen wird. Die Belichtungszeiten betrugen je nach dem Spektralbereich und dem Spiegelmaterial 5—120 Sek. Zur Aufnahme wurden im sichtbaren Teil des Spektrums (gelbe und grüne Quecksilberlinie) die panchromatischen Agfa-Reproduktionsplatten, im ganzen übrigen Teil des Spektrums die Agfa-Reproduktionsplatten verwandt. Da die Behandlung der Platten für die Genauigkeit der Resultate von Wichtigkeit ist, sei sie ausführlicher wiedergegeben. Alle Platten sind mit völlig frischem Entwickler behandelt worden, und zwar wurde wegen der erhöhteren Gefahr einer Schleierbildung bei den panchromatischen Agfa-Platten Glyzinentwickler benutzt, die Reproduktionsplatten sind mit Glyzin oder auch mit Metolhydrochinon entwickelt. Die Platten wurden kräftig (bis zum leichten Schleier des unbelichteten Grundes) entwickelt, in sauerem Fixierbad gut fixiert, eine Stunde fließend gewässert, vor dem Aufstellen zum Trocknen mit destilliertem Wasser abgespült, durch einen feinen Haarpinsel von etwaigem Kalkabsatz des Wassers befreit und vor Staub geschützt getrocknet.

Zur Photometrierung der Platten stand mir das Registrierphotometer des hiesigen Institutes zur Verfügung. Die Methode der registrierenden Schwärzungsmessung ist jedoch in diesem Falle nicht die geeignetste, da es sich hier um den Vergleich der *durchschnittlichen* Schwärzung einer Kreisfläche von etwa 4 mm Durchmesser handelt, während das Photometer die Schwärzung von Flächen von etwa $^1/_{100}$ qmm anzeigt, eine Mittelbildung also nachträglich vorgenommen werden müßte. Ich habe deshalb ein lichtelektrisches Photometer selbst zusammengestellt. Die Strahlen einer kleinen Glühlampe werden durch eine Linse parallel gemacht und fallen auf ein als Kondensator dienendes Mikroskopobjektiv. Sie erzeugen in der Ebene des Mikroskoptisches eine verkleinerte Abbildung einer Blende von etwa 3 mm Durchmesser. Dieses Bild wird wieder durch ein Mikroskopobjektiv vergrößert auf der lichtelektrischen Zelle abgebildet. Die Vergrößerung ist nur eine ungefähr vierfache. Die Schaltung der lichtelektrischen Zelle ist die von Elster und Geitel angegebene. Der negative Pol einer Batterie liegt an dem Kaliumbelag der Zelle. Der positive Pol ist über einen hohen Widerstand (10^9 Ohm) mit der Anode der Zelle verbunden. Als Ableitungswiderstand wird ein vom Prof. Krüger-Greifswald hergestellter zerstäubter Platinwiderstand von $3{,}5 \cdot 10^9$ Ohm verwandt, der sich bis jetzt ausgezeichnet bewährt hat und natürlich keinerlei Polarisation zeigen kann. Die Kaliumzellen sind uns von Hrn. Dr. Müller-Hamburg freundlichst geliefert worden. Ihre Glimmspannung beträgt ungefähr 150 Volt, die angelegte Spannung war um 10 bis 20 Volt niedriger. Das zur Messung der Photoströme benutzte Meßinstrument ist ein Einfadenelektrometer, das in der hiesigen Institutswerkstätte hergestellt worden ist. Die Dicke des Fadens beträgt 3μ, die angelegte Schneidenspannung $\pm$ 160 Volt. Die Ablesung der Fadenablenkung geschieht durch ein Okularmikrometer mit 200 Strichen. Die Empfindlichkeit des Instrumentes kann leicht durch Verschieben des Abstandes der Schneiden vom Faden verändert werden und wird immer so gehalten, daß der Ausschlag des Elektrometerfadens bei der am wenigsten geschwärzten Aufnahme einer Serie etwa 100 Skalenteile beträgt. Die zu photometrierende Platte liegt in einem Kreuzschlitten und ist während der Beobachtung des Elektrometerausschlages um Bruchteile eines Millimeters zu ver-

schieben. Auf diese Weise wird wenigstens annähernd aus dem Verhältnis der Photometerausschläge das Intensitätsverhältnis zweier aufeinanderfolgender Aufnahmen ermittelt. Ist so die Lage des Haupteinfallswinkels z. B. zwischen 75 und 76° gefunden worden, so wird eine zweite Serie von etwa 5—6 Aufnahmen unter Änderung des Einfallswinkels um $^1/_4{}^\circ$ aufgenommen und schließlich der zur exakten Gleichheit der beiden Bilder gehörige Haupteinfallswinkel durch lineare Interpolation gewonnen. Ganz ähnlich wird verfahren bei der Bestimmung des Hauptazimuts. Der eingestellte Einfallswinkel ist der nach oben gefundene Haupteinfallswinkel. Kassette und Rochonprisma werden dann in die Einfallsebene gestellt und darauf eine Serie von 10 Aufnahmen unter Änderung des Azimuts des auf den Spiegel fallenden linear polarisierten Lichtes um $^1/_2{}^\circ$ aufgenommen. Das Azimut derjenigen Aufnahme, bei der die Schwärzungen von den beiden durch das Rochonprisma erzeugten Bilder wieder gleich sind, ist das Hauptazimut. Ein Beispiel von zwei solchen Meßreihen gibt Tab. 1.

Tabelle 1

Platte Nr. 289, $\lambda = 546\ \mu\mu$, Siliciumspiegel (Grobeinstellung)

$\bar{\varphi}$	a_0	a_e	a_0/a_e
79,0°	60	35	1,715
78,5	55	40	1,375
78,0	50	45	1,110
77,5	50	55	0,908
77,0	46	58	0,793
76,5	44	60	0,733
76,0	41	64	0,641

Platte Nr. 297, $\lambda = 546\ \mu\mu$, Siliciumspiegel (Feineinstellung)

$\bar{\varphi}$	a_0	a_e	a_0/a_e
78,25°	78	58	1,345
78,00	72	65	1,115
77,75	65	70	0,929
77,50	64	72	0,889
77,25	61	72	0,847

Es bedeutet $\bar{\varphi}$ den Einfallswinkel,

a_0 den Photometerausschlag für das dem ordentlichen Strahl zugehörige Bild,

a_e den dem außerordentlichen Bild entsprechenden Photometerausschlag.

Aus den Ausschlägen für die Einstellungen bei 78,00° und 77,75° ergibt sich endgültig:

$$\bar{\varphi} = 77^{\circ}\,51'.$$

Die Berechnung von n und $\varkappa$ aus dem Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und dem Hauptazimut $\bar{\psi}$ erfolgte nach den strengen Formeln von Drude[1]), die im Spezialfall des Haupteinfallswinkels und des Hauptazimuts die einfachere Form annehmen:

$$\varkappa = \operatorname{tg}\frac{\chi}{2}, \quad \operatorname{tg}\chi = \frac{\operatorname{tg}^2\bar{\varphi}\sin 4\bar{\psi}}{\operatorname{tg}^2\bar{\varphi}\cos 4\bar{\psi} + 1},$$

$$n^2 = \frac{\sin^2\bar{\varphi}\operatorname{tg}^2\bar{\varphi}\cos 4\bar{\psi} + \sin^2\bar{\varphi}}{1 - \varkappa^2}.$$

Als *Extinktionskoeffizient* wird das Produkt $(n\,\varkappa)$ bezeichnet; das *Reflexionsvermögen* R eines Metalles ist durch die Gleichung gegeben:

$$R = \frac{n^2(1+\varkappa^2) + 1 - 2n}{n^2(1+\varkappa^2) + 1 + 2n}.$$

Die Genauigkeit der Methode. Die größten Schwankungen der Winkelmessungen betragen bei identischen Aufnahmen 6 bis 8 Minuten. Eine Fehlerquelle liegt in der photographischen Platte. Es ist nötig, vor Beginn der eigentlichen Aufnahmen die Güte der zur Verwendung kommenden photographischen Platten zu prüfen und festzustellen, ob eine photographische Platte bei gleichmäßiger Belichtung gleichmäßig geschwärzt wird. Es wurde deshalb durch eine Photometerkugel, wie sie in der demnächst erscheinenden Dissertation von Hrn. Schachtschabel näher beschrieben wird, festgestellt, daß bei gleichmäßiger Belichtung eine Agfa-Reproduktionsplatte normalerweise keine größeren Schwankungen zeigt, als bei der angewandten Methode einem Winkelfehler von 2—4 Minuten entspricht. Allerdings kann das nicht von allen Platten gesagt werden, und es sind auch bei den von mir benutzten Plattensorten größere Fehler vorgekommen, die schon mit bloßem Auge erkennbar waren. Solche fehlerhafte Platten sind natürlich nicht benutzt worden.

Die oben angegebene Genauigkeit ist der der von Meier und von Minor benutzten Methode annähernd gleich, im

1) P. Drude, Wied. Ann. 64. S. 162. 1898.

ultravioletten Teil des Spektrums ist sie sogar größer. Der Fehler der Winkelbestimmung bewirkt, wie man durch Differenzieren der Drudeschen Formel leicht ableiten kann, sowohl beim Brechungsindex n als beim Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ eine Unsicherheit von höchstens 7 Einheiten der zweiten Dezimale.

§ 8. Der Einfluß von Oberflächenschichten und unvollkommener Politur

Die Ergebnisse mehrerer Messungen an verschiedenen Proben desselben Metalls sind untereinander etwas verschieden. Denn die Reflexion an Metallspiegeln wird kompliziert durch die Existenz einer Oberflächenschicht. Solch eine Oberflächenschicht besteht immer, so wie wir sie auch an durchsichtigen Körpern nachweisen können. Man besitzt aber bei den Metallen kein technisches Mittel, um sie mit Bestimmtheit von dieser Oberflächenschicht zu befreien, so wie es bei den durchsichtigen Körpern durch ihre kristalline Spaltbarkeit oder bei Flüssigkeiten durch ihre chemische Reinigung möglich ist. Diese Oberflächenschicht wird einmal herrühren von einer adsorbierten Gas- oder Oxydschicht des Metalles. Daß diese einen merklichen Einfluß auf die optischen Konstanten des Metalles hat, zeigt die Arbeit von Ellerbroek[1]), welcher bei frischen Quecksilberschichten in Luft und Wasserstoff folgende Änderungen des Brechungsindex findet:

für Luft	+ 0,13,
für Wasserstoff	+ 0,10.

Ferner aber werden die Werte der optischen Konstanten auch von der Güte der Politur sehr stark beeinflußt. Um diese Einflüsse näher zu studieren, wurden folgende Versuche unternommen.

a) *Einfluß einer Oberflächenschicht.* Um den Einfluß einer Oberflächenschicht von Wasser auf die optischen Konstanten festzustellen, habe ich den Nickelspiegel, der von der Firma Zeiss bis zum höchsten Glanze nach einem Verfahren, das nicht näher angegeben werden kann und das wir im folgenden

1) J. Ellerbroek, Der Invloed der temperatuur op geadsorbeerte Gaslagen en op de optische constanten bij kwik. Proefschrift Paris-Amsterdam 1926.

mit Poliermittel X bezeichnen wollen, poliert war, gemessen (Kurve *a* in Fig. 4) und dann eine Stunde in fließendes Wasser gelegt. Der Spiegel wurde darauf mit destilliertem Wasser abgespült, getrocknet und wieder gemessen (Kurve *b* der Fig. 4). Die auftretenden Änderungen bei $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ waren zwar noch gering, überschritten aber bereits die Beobachtungsfehler. Ich habe den Spiegel wieder in fließendes Wasser gelegt und ihn 12 Stunden gewässert, mit destilliertem Wasser nachgespült, getrocknet und gemessen. Die Abweichungen von dem mit Wasser nicht in Berührung gekommenen Spiegel sind jetzt größer (Kurve *c* in Fig. 4). Der Haupteinfallswinkel ist im ganzen Verlauf kleiner. Der Verlauf der Kurven bestätigt die schon von Drude[1]) ausgesprochene Behauptung, daß eine Oberflächenschicht den Haupteinfallswinkel verkleinere, daß die Änderungen beim Hauptazimut jedoch geringer sind. Auch bei Kupfer wurden die Änderungen der optischen Konstanten, welche ein ähnlicher grober Eingriff hervorruft, untersucht. Der Kupferspiegel wird meist schon nach einigen Tagen durch Stehen an der Luft sichtlich verändert. Das bedeutet natürlich auch eine starke Änderung der optischen Konstanten, hervorgerufen durch diese Oxydschicht. Ich habe deshalb den Kupferspiegel so schnell als möglich nach Herstellung einer einwandfreien Politur gemessen und ihn nach der Messung mit einem Wattebausch, der mit Alkohol getränkt war, abgerieben. Auch hier trat eine Verkleinerung des Haupteinfallswinkels ein. Der

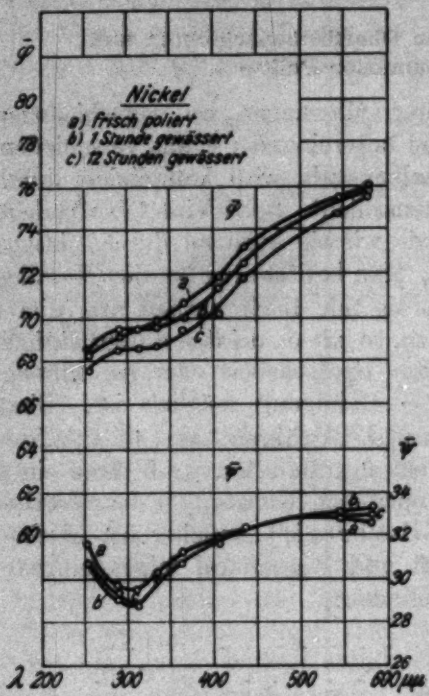


Fig. 4

1) P. Drude, Wied. Ann. 39. S. 488. 1890.

Verlauf der $\bar{\varphi}$- und $\bar{\psi}$-Kurven ist in der Fig. 5 gezeichnet. Diese relativ kleinen Änderungen von $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ rufen doch schon ziemlich erhebliche Änderungen von n und $\varkappa$ hervor. Ich habe deshalb in der Fig. 6 den Verlauf der für die Kurven von $\bar{\varphi}$ und $\bar{\varphi}$ berechneten n- und $\varkappa$-Kurven gezeichnet. Eine große

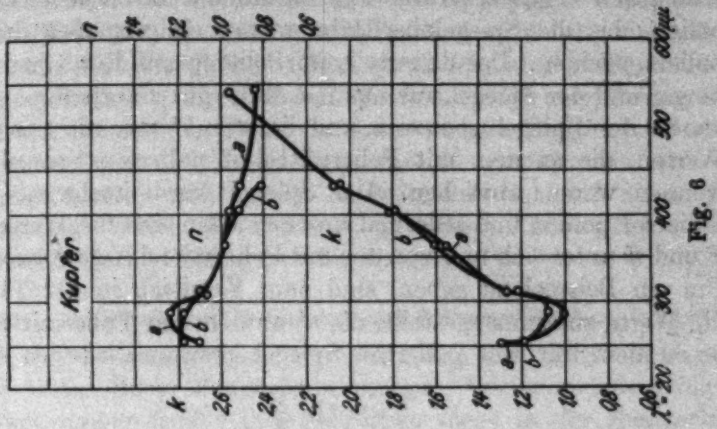


Fig. 6

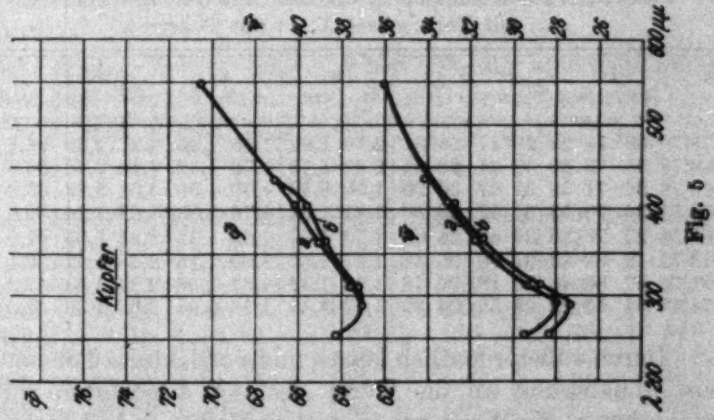


Fig. 5

Sicherheit der Zahlen ist hiernach überhaupt nicht zu erwarten.

b) *Einfluß der Politur.* Einen noch größeren Einfluß auf die optischen Konstanten wie die Oberflächenschicht hat jedoch die Politur, denn jeder Kratzer bedingt natürlich mikroskopisch in seinem Bereich einen anderen Einfallswinkel als der makroskopisch gemessene. Ich habe, um diesen Einfluß zu unter-

suchen, beim Stahl, der sich zum Polieren wegen seiner Härte ganz besonders gut eignet, Versuche mit verschieden guter Politur angestellt. Der Stahlspiegel wurde zuerst mit Poliermittel X in relativ kurzer Zeit, etwa 12 Stdn., bis zum äußersten Hochglanz poliert und gemessen. Dann wurde derselbe Spiegel absichtlich etwas zerkratzt und darauf nur mit Polierrot neu poliert, bis die Spiegeloberfläche wieder einigermaßen durchpoliert erschien. Das dauerte beim Polieren mit Rot schon viel länger und der Spiegel war nur mit Mühe gut zu erhalten. Nun wurde der Spiegel gemessen und lieferte Werte, die von den Werten, die an dem mit Poliermittel X polierten Spiegel gewonnen waren, abwichen. Der Spiegel wurde mehrmals mit Polierrot poliert und jedesmal unterschieden sich die Werte für $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ unter sich und von den mit Poliermittel X gewonnenen. Um ein Beispiel zu geben, sind zum Vergleich in der Tab. 2 die Werte zusammengestellt, die a) an dem mit Poliermittel X, b) an dem mit Rot polierten Spiegel gewonnen worden sind.

Tabelle 2

Beobachtungen am Stahlspiegel bei verschiedenen Polituren a) mit Poliermittel X, b) mit Polierrot.

λ	$\bar{\varphi}$		$\bar{\psi}$		n		$\varkappa$		$n\varkappa$		$R^0/_0$	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
578	79°06′	74°22′	29°17′	28°51′	2,70	1,92	1,58	1,46	4,27	2,80	66,1	53,1
546	78 35	73 32	30 24	28 04	2,42	1,75	1,72	1,42	4,16	2,48	66,6	48,9
436	76 36	71 39	31 07	30 20	1,96	1,48	1,79	1,59	3,51	2,36	63,0	49,4
406	75 34	70 53	31 12	28 10	1,81	1,61	1,79	1,33	3,23	2,14	60,6	37,9
366	74 27	70 35	30 48	28 06	1,74	1,59	1,69	1,32	2,85	2,09	57,0	42,5
313	72 12	68 36	31 00	26 48	1,47	1,52	1,69	1,16	2,48	1,77	52,1	35,8
281	70 57	66 40	30 18	26 18	1,43	1,42	1,57	1,08	2,24	1,54	47,7	21,4
254	69 54	65 29	28 55	24 39	1,47	1,45	1,38	0,94	2,03	1,36	42,5	26,2

Durch außerordentlich langes und vorsichtiges Polieren war eine Annäherung an die Werte des mit X polierten Spiegels zu erreichen, die Werte von $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ blieben jedoch stets noch um etwa 1° kleiner. Die Größe des Haupteinfallswinkels war direkt ein Zeichen für die Güte des Spiegels. Der Stahlspiegel wurde darauf nicht nur mit Eisenoxyd, sondern auch mit Chromoxyd poliert. Die Ergebnisse waren ähnlich wie bei dem mit Polierrot polierten. Auch hier war eine Politur, die man bei äußerem Anblick als sehr gut bezeichnen konnte, nur schwierig zu erreichen. Der Spiegel zeigte leicht ein etwas mattes Aussehen.

Der Vergleich des Einflusses der Oberflächenschicht und der Güte der Politur zeigt, daß eine unvollkommene Politur einen viel größeren Einfluß auf das Resultat ausübt als eine Oberflächenschicht. Ich habe mich daher in bezug auf die Oberflächenschicht darauf beschränkt, den Spiegel so schnell als möglich nach der Politur zu messen. Die Spiegel wurden ausschließlich mit *X*, dem scheinbar besten Metallpoliermittel, bis zum höchstmöglichen Glanze und möglichst vollkommener Kratzenfreiheit poliert. Da die nach dem auf langjähriger Erfahrung beruhenden Polierverfahren erzielte Politur im Laboratorium kaum in dieser Güte und Gleichmäßigkeit erreicht werden dürfte, erscheint der Schluß berechtigt, daß die so gewonnenen Werte den wahren optischen Konstanten näher kommen als alle bisherigen Messungen.

§ 4. Resultate und Vergleich mit früheren Beobachtungen

Die Messungen dieser Arbeit stimmen mit denen von Minor und Meier im großen ganzen überein. Vorkommende größere Abweichungen finden ihre Erklärung meist in der chemischen Verschiedenheit des untersuchten Spiegelmaterials und der Politur.

1. *Nickel.* Die in dieser Arbeit für die Quecksilberlinien gemessenen Werte von $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ und die berechneten Werte für n, $\varkappa$, $n\varkappa$, R sind folgende.

Tabelle 3

λ	Φ	Ψ	n	$\varkappa$	$n\varkappa$	R%
578	75° 54′	32° 58′	1,63	2,10	3,42	65,0
546	75 23	32 48	1,59	2,06	3,27	63,4
436	73 18	32 24	1,42	1,94	2,76	54,0
406	71 49	31 48	1,36	1,80	2,45	53,0
366	70 42	31 12	1,33	1,69	2,24	49,1
334	69 54	30 28	1,32	1,57	2,07	45,4
313	69 27	29 54	1,35	1,49	2,01	43,5
289	69 12	29 42	1,35	1,46	1,97	42,5
254	68 18	31 36	1,14	1,69	1,92	44,9

Die Fig. 7 stellt den Vergleich mit Meier dar, welcher allein denselben Spektralbereich untersucht hat. Der *Gang* von n und $\varkappa$ stimmt gut überein, während die Beträge selbst etwas abweichen, wofür die in § 3 erörterten Ursachen in Frage kommen. Der Vergleich mit den älteren Arbeiten im sichtbaren

Gebiet ist bei Meier (a. a. O.) durchgeführt. Die nach der Methode 1 von Kundt[1]), du Bois und Rubens[2]) und Pflüger[3]) ermittelten Werte von n sind durchweg um etwa 10—15 Proz. höher als die Werte dieser Arbeit.

Der Extinktionskoeffizient ist von W. Rathenau[4]) durch Absorptionsmessung direkt ermittelt worden. Seine Werte betragen indes nur etwa die Hälfte der nach den anderen Methoden in guter Übereinstimmung untereinander berechneten Zahlen.

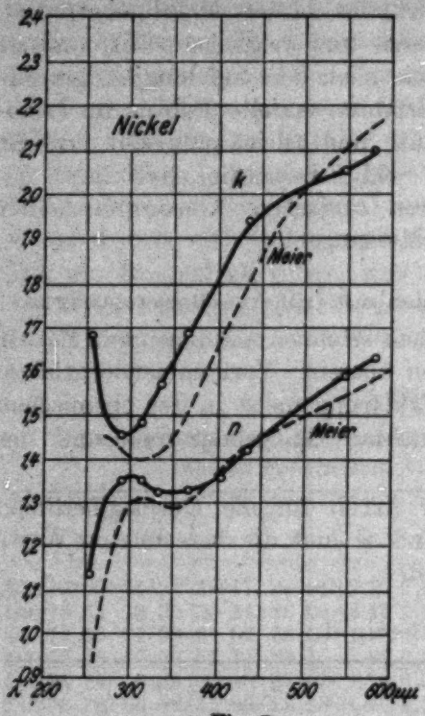


Fig. 7

Das Reflexionsvermögen ist unmittelbar von Hagen und Rubens[5]) bis in das ultraviolette Gebiet des Spektrums verfolgt worden. Die dort gefundenen Werte liegen höher als die aus den Zahlen von Meier folgenden, aber noch niedriger als die in vorliegender Arbeit ermittelten, z. B. bei 250 $\mu\mu$ Meier 30,7, Hagen und Rubens 37,8, Pfestorf 44,9. Im Sichtbaren besteht ziemlich gute Übereinstimmung.

2. *Kupfer.* Die von mir an einem gut polierten Kupferspiegel gemessenen Werte zeigt die Tab. 4.

Der Vergleich mit den älteren Arbeiten, die für den Brechungsindex im Sichtbaren teils größere, teils kleinere Werte liefern, findet sich bei Minor (a. a. O.). Den Vergleich der von mir gefundenen Werte von n und $\varkappa$ mit den Werten von Minor

1) A. Kundt, Wied. Ann. **34.** S. 468. 1898.
2) H. du Bois und Rubens, Wied. Ann. **41.** S. 520. 1890.
3) A. Pflüger, Wied. Ann. **56.** S. 424. 1895.
4) W. Rathenau, Diss. Berlin 1889.
5) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **8.** S. 1. 1902.

Tabelle 4

λ	Φ	Ψ	n	$\varkappa$	$n\,\varkappa$	R%
546	70° 31′	36° 00′	0,93	2,56	2,39	60,5
436	67 05	34 01	0,90	2,05	1,84	48,4
406	66 12	32 47	0,95	1,79	1,70	43,3
366	65 07	31 49	0,97	1,60	1,56	38,4
313	63 36	29 18	1,07	1,26	1,35	30,0
289	63 00	27 56	1,23	0,99	1,22	30,1
254	64 17	29 24	1,09	1,30	1,42	31,5

liefert die Fig. 8. Der Verlauf der Dispersionskurve ist angenähert der gleiche.

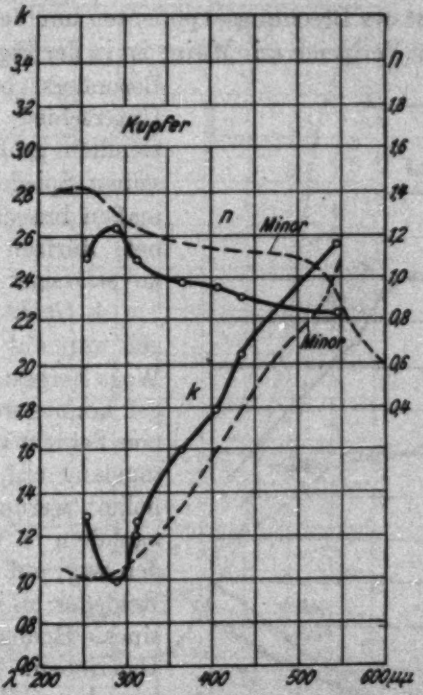


Fig. 8

3. *Zink.* Die Herstellung eines einwandfreien Zinkspiegels ist nicht leicht und erfordert viel Übung. Die Zeit, bis ein Zinkspiegel maschinell durchpoliert ist, beträgt ungefähr 4 bis 5 Tage. Der schließlich untersuchte Spiegel war vorzüglich. Die an ihm ermittelten Werte sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

$\lambda\,\mu\mu$	Φ	Ψ	n	$\varkappa$	$n\,\varkappa$	$R^0/_0$
578	78° 51′	36° 36′	1,47	3,19	4,68	79,0
546	78 24	37 35	1,25	3,63	4,51	80,4
436	75 00	39 30	0,714	4,78	3,41	80,4
406	73 50	40 06	0,588	5,30	3,12	80,8
366	72 04	40 24	0,498	5,53	2,75	79,7
335	70 15	40 30	0,446	5,42	2,42	74,3
313	69 03	40 18	0,431	5,16	2,22	75,4
281	67 06	41 12	0,318	6,16	1,96	77,2
266	65 45	41 30	0,276	6,50	1,79	71,3
254	60 09	40 31	0,287	4,26	1,22	63,5

Der Verlauf des Brechungsexponenten und des Absorptionskoeffizienten im Vergleich mit Meier ist in der Fig. 9 gezeichnet. Besonders bei $\varkappa$ ist der Unterschied gegen Meier ziemlich groß. Da Meier seinen Spiegel als „einigermaßen brauchbar" bezeichnet, dürften meine Werte zuverlässiger sein.

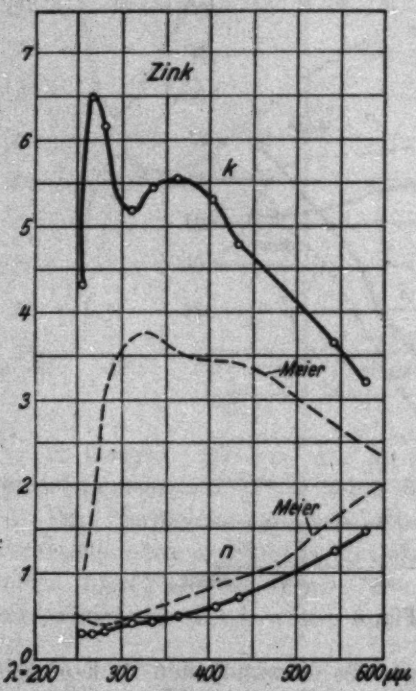


Fig. 9

4. *Gold.* Der Goldspiegel war auf galvanischem Wege hergestellt. Der Spiegel konnte wegen der dünnen Schicht natürlich nicht tagelang auf der Maschine poliert werden. Er wurde, nachdem er vergoldet worden war, auf einem weichen Rehleder bis zum Entstehen eines Hochglanzes leicht abgerieben. Die Werte für n und $\varkappa$ sind in der Tab. 6 eingetragen.

Die älteren Werte (Vergleich wieder bei Meier) zeigen wieder dieselben Schwankungen von $\pm$ 10 Proz. Auch hier beträgt der von Rathenau gemessene Extinktionskoeffizient nur etwa die

Tabelle 6

λ	Φ	Ψ	n	$\varkappa$	$n\varkappa$	R%
578	73° 11′	41° 02′	0,46	6,52	2,99	83,5
546	75 33	40 44	0,59	6,09	3,60	84,7
436	66 15	32 04	1,01	1,68	1,69	41,5
406	65 44	28 55	1,20	1,29	1,54	33,5
366	64 30	23 27	1,45	0,85	1,24	23,0
313	68 30	22 17	1,82	0,84	1,53	29,4
281	67 45	24 20	1,62	0,96	1,56	30,3
254	66 11	25 05	1,47	0,98	1,44	28,3

Hälfte. Der Vergleich mit den von Meier gemessenen Werten ist aus der Fig. 10 zu ersehen.

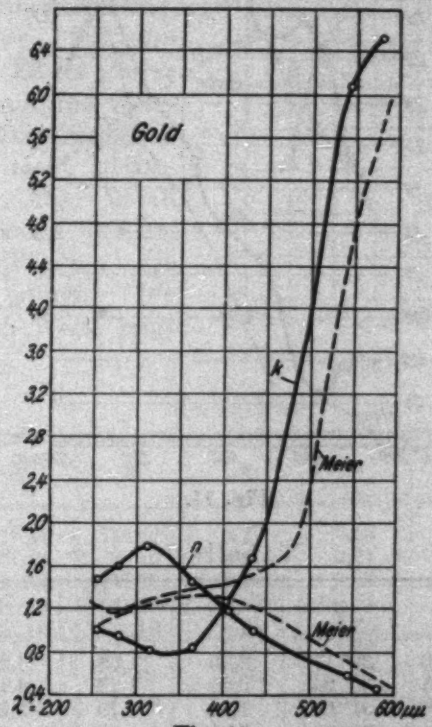


Fig. 10

5. *Stahl.* Die am Kruppschen Edelstahl V 2a gemessenen Werte für $\bar{\varphi}$ zeigen im ganzen Bereich des gemessenen Spektrums eine konstante Abweichung um etwa $+ 2^0$ im Vergleich zu den Messungen von Minor und Meier an gewöhnlichem

Stahl. Sie sind wohl in erster Linie durch die chemische Verschiedenheit der untersuchten Oberfläche begründet. Der Gang der Kurven für n und $\varkappa$ ist jedoch einigermaßen derselbe wie bei Minor. Er ist in der Fig. 11 gezeichnet. Die beobachteten Werte sind in der Tab. 7 zusammengestellt.

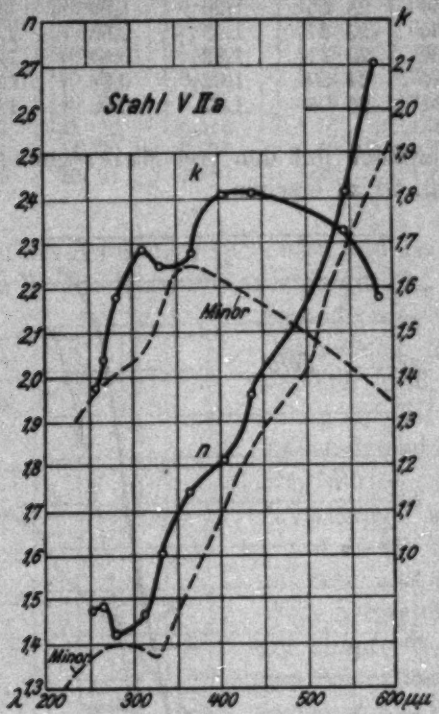


Fig. 11.

Tabelle 7

λ	φ	ψ	n	$\varkappa$	$n\,\varkappa$	$R^0/_0$
578	79° 06′	29° 17′	2,70	1,58	4,27	66,1
546	78 35	30 24	2,42	1,72	4,16	66,6
436	76 36	31 07	1,96	1,79	3,51	63,0
406	75 34	31 12	1,81	1,79	3,23	60,6
366	74 27	30 48	1,74	1,69	2,85	57,0
335	73 18	30 36	1,61	1,66	2,67	53,8
313	72 12	31 00	1,47	1,69	2,48	52,1
281	70 57	30 18	1,43	1,57	2,24	47,7
267	70 09	29 29	1,49	1,43	2,13	44,4
254	69 54	28 55	1,47	1,38	2,03	42,5

Das Reflexionsvermögen ergab sich bei den vorliegenden Spiegeln erheblich höher als bei den von älteren Autoren untersuchten Spiegeln, die nicht aus Edelmetall bestanden.

6. *Silicium.* Außer einer Messung von v. Wartenberg[1]), die sich auf die D-Linie $\lambda = 589\ \mu\mu$ bezieht, liegt über Silizium bisher nichts vor. Es stand mir ein verhältnismäßig guter Siliciumspiegel der Firma Zeiss zur Verfügung. Die Oberfläche des Siliciumspiegels ist jedoch nicht gleichmäßig, da das Metall stets Hohlräume besitzt, die beim Polieren die Oberfläche stören. Die beobachteten Werte zeigt die Tab. 8.

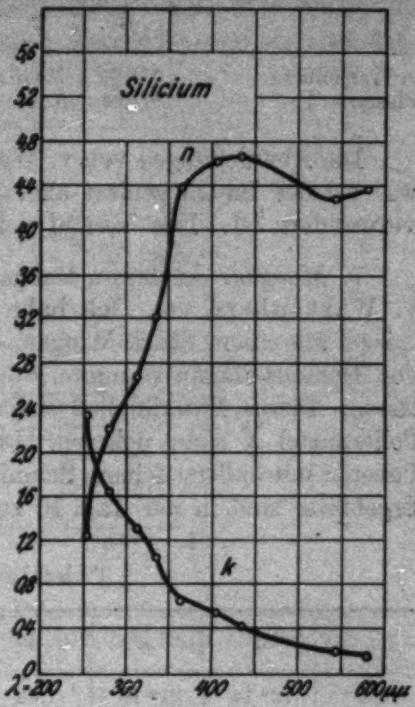


Fig. 12

Tabelle 8

λ	φ	$\bar{\psi}$	n	$\varkappa$	$n\varkappa$	$R^0/_0$
578	77° 24′	5° 27′	4,39	0,18	0,81	40,9
546	77 42	6 19	4,28	0,21	0,91	40,3
436	78 54	11 39	4,68	0,43	1,94	48,1
406	79 18	14 35	4,62	0,54	2,49	68,2
366	79 17	19 18	4,38	0,65	2,86	52,8
335	78 15	24 09	3,21	1,07	3,45	56,6
281	77 12	30 01	2,20	1,64	3,62	62,3
254	73 48	34 29	1,24	2,38	2,95	63,8

Den Vergleich mit dem Werte von v. Wartenberg ermöglicht die Tab. 9.

1) von Wartenberg, Verh. Deutsch. Physik. Ges. 1910, 8. 105.

Tabelle 9

	Φ	Ψ	n	$\varkappa$	$n\varkappa$	$R^0/_0$
v. Wartenberg . . .	75° 39′	7° 03′	3,87	0,12	0,47	35,7
Pfestorf	77 24	5 27	4,39	0,18	0,81	40,9

Die Abweichungen von v. Wartenberg sind beträchtlich, was bei der Inhomogenität aller Siliciumoberflächen kaum zu verwundern ist. Den Verlauf von n und $\varkappa$ zeigt die Fig. 12.

7. *Mangan.* Auch von Mangan liegt nur eine Messung von v. Wartenberg vor. Ich habe mir deshalb einen Manganspiegel aus einem Stück Mangan, das aus der Vakuumschmelze von Heraeus-Hanau stammte, von der Firma Zeiss herstellen lassen. Dieses Material ließ sich mit dem sonst vorzüglichen Poliermittel *X* nicht polieren. Der Spiegel ist deshalb durch Polieren mit äußerst feinem Schmiergel hergestellt worden. Die Ergebnisse sind in der Tab. 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

λ	Φ	Ψ	n	$\varkappa$	$n\varkappa$	$R^0/_0$
578	76° 14′	31° 46′	1,88	1,85	3,47	55,3
546	75 26	30 51	1,83	1,73	3,17	59,5
436	72 48	32 22	1,38	1,92	2,66	56,5
406	71 46	32 24	1,30	1,90	2,47	54,3
366	70 28	33 24	1,12	2,00	2,24	52,8
313	69 22	33 31	1,05	2,03	2,14	52,1
281	67 53	33 49	0,90	2,04	1,83	48,3
254	65 35	34 12	0,83	2,02	1,67	46,0

Den graphischen Verlauf von n und $\varkappa$ zeigt Fig. 13. Den Vergleich mit den Werten von v. Wartenberg gibt Tab. 11.

Tabelle 11

	Φ	Ψ	n	$\varkappa$	$n\varkappa$	$R^0/_0$
v. Wartenberg . . .	78° 18′	29° 16′	2,49	1,56	3,89	63,5
Pfestorf	76 14	31 46	1,88	1,85	3,47	55,3

v. Wartenberg gibt an, daß sein aluminothermisch hergestellter Spiegel an der Luft nach kurzer Zeit braun anlief.

Diese Beobachtung konnte ich an dem bisher benutzten Spiegel nicht bestätigen. Wahrscheinlich liegt darin der Grund der Abweichungen der Meßergebnisse. Ferner ist auch beim Mangan

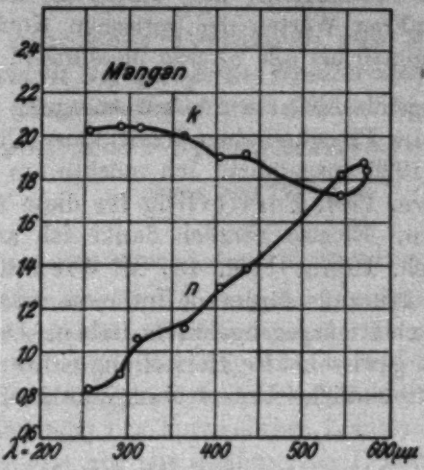


Fig. 18

die Oberfläche nicht gleichmäßig, sondern zeigt ähnlich wie das Silicium kleine Aussprünge.

Zusammenfassung

1. Es wurde eine zur Messung der Metallkonstanten bisher nicht benutzte photographisch-photometrische Methode entwickelt, welche es gestattet, lediglich durch Feststellung der Gleichheit zweier Schwärzungen Haupteinfallswinkel und Hauptazimut zu ermitteln.

2. Mit dieser Methode wurden die optischen Konstanten der Metalle Kupfer, Gold, Zink, Silicium, Mangan, Nickel und V 2a-Stahl im Wellenlängenbereich von 600 bis 250 $\mu\mu$ bestimmt.

3. Es ergab sich, daß die erheblichen Differenzen, welche die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte der Metallkonstanten aufweisen, sich erklären durch a) verschiedene Güte der Politur, b) verschiedene chemische Beschaffenheit der Oberfläche. Der letzte Einfluß wurde an einem Nickelspiegel durch Behandlung mit Wasser und bei einem Kupferspiegel durch Abreiben mit Alkohol gesondert untersucht. Es ergab

sich, daß eine adsorbierte Wasserschicht die optischen Konstanten eines Metalles im Vergleich zu den Abweichungen, die unvollkommene Politur hervorruft, relativ wenig ändert. Da die Politur die bestmögliche war, dürfen die hier mitgeteilten Zahlen den wahren Werten der optischen Konstanten erheblich näher kommen als alle älteren Messungen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Prof. Försterling im Physikalischen Institut der Universität Jena von 1923 bis 1926 ausgeführt. Ich möchte am Schlusse nicht versäumen, Hrn. Prof. Försterling für diese Anregung herzlich zu danken. Ebenso herzlich danke ich an dieser Stelle auch Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. M. Wien und Hrn. Prof. Joos für das dauernde fördernde Interesse, das sie dem Fortgange dieser Arbeit entgegengebracht haben. Der Firma Zeiss bin ich für die gewissenhafte Herstellung einwandfreier Spiegel und sonstige freundliche Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, 4. Juni 1926.

(Eingegangen 2. August 1926)

3. *Ein einfaches Verfahren zur Messung der Absorption in großem Spektralbereich nebst Anwendung auf Gläser*[1]; *von Karl Schachtschabel*

(Hierzu Tafel IX)

§ 1. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Absorption

Die Methoden zur Bestimmung der Absorption von Gläsern und anderen durchsichtigen Materialien im ultravioletten Licht stützen sich auf drei Wirkungen: 1. auf die fluoreszenzerregende[2]), 2. auf die photoelektrische[3]) und 3. auf die photochemische Wirkung[4]) des kurzwelligen Lichtes. Die erste Methode wurde zuerst nur zur qualitativen Bestimmung der Absorption benutzt und später von Krüss zu einer Meßmethode ausgebaut. Da die Bestimmung der Absorption für die Praxis von Wichtigkeit ist, sind immer wieder neue Verfahren nach den drei verschiedenen Methoden angegeben worden, die jedoch mehr oder weniger einen großen schwer zu handhabenden Apparat beanspruchen, so daß sie für die Praxis weniger geeignet sind. Auf Anregung von Hrn. Prof. Försterling wurde deshalb die vorliegende Arbeit unternommen, die als Ziel die einfache und exakte Messung der Absorption möglichst im ganzen Bereich des Spektrums hatte. Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Försterling sollte diese Methode, wenn irgend möglich, eine Registriermethode werden, die mit ein oder zwei Registrierungen im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Spektrums die Absorption direkt zu ermitteln gestattete.

1) Jenaer Dissertation. 1926.

2) Krüss, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1903, S. 197 u. 229.

3) Kreusler, Ann. d. Phys. 6. S. 398. 1901; H. v. Halban und K. Siedentopf, Zeitschr. f. phys. Chemie 100. S. 208. 1922; C. Müller, Zeitschr. f. Phys. 34. S. 824. 1925.

4) H. Th. Simon, Habilitationsschrift. Erlangen 1896. Glatzel, Phys. Zeitschr. 1. S. 285. 1900; 2. S. 173. 1901; F. P. Defregger, Dissertation, Göttingen 1913.

Aus diesem Grunde wurden zuerst Versuche mit lichtelektrischen Zellen angestellt, um die lichtelektrische Methode für die Spektralphotometrie im Sichtbaren und Ultravioletten zu verwenden. Da bei Beginn der Arbeit nur eine Photozelle mittlerer Empfindlichkeit aus gewöhnlichem Glas zur Verfügung stand, wurde diese Methode zunächst im Sichtbaren geprüft und die Versuchsanordnung mit einer Registriereinrichtung in Verbindung gebracht. Angewendet wurde die von Elster und Geitel[1]) angegebene Elektrometerschaltung mit Ableitungswiderstand (Xylol-Alkohol). Bei dieser Schaltung kommt es auf gute Konstanz der auf den Monochromator auffallenden Intensität an. Als Lichtquelle wurde deshalb ein Nernstbrenner verwendet. Der spektralen Zerlegung des Lichtes diente ein von der Firma C. Zeiss zur Verfügung gestellter Monochromator, der mit Quarz-Flußspat-Optik versehen war. Die Versuche schienen zunächst aussichtsreich, und man konnte hoffen, daß sich diese Methode auch im Ultravioletten mit Quarzzellen anwenden ließe. Für diese Untersuchungen kam aber nur eine konstant brennende Bogenlampe als Lichtquelle in Betracht, da die Energie anderer Lichtquellen im Ultravioletten sich als zu gering erwiesen hatten. Um von Intensitätsschwankungen, die auch bei guten automatisch regulierenden Bogenlampen auftreten, unabhängig zu werden, wurde die einfache Schaltung durch die Kompensationsschaltung[2]) ersetzt.

Große Schwierigkeiten bereitete die Beschaffung geeigneter lichtelektrischer Zellen. Versuche, lichtelektrische Zellen aus Quarz mit eingeschmolzenen Elektroden herzustellen, scheiterten. Ich mußte mich deshalb mit Zellen mit aufgekitteten Quarzkappen begnügen, die leider nur eine geringe Haltbarkeit besitzen. Die Zellen wurden im Physikalischen Staatsinstitut zu Hamburg von Hrn. Dr. Müller mit großer Sorgfalt hergestellt. Mit fünf derartigen Zellen, die teilweise mehrmals gefüllt waren, weil ihre Empfindlichkeiten während des Transportes zurückgegangen waren, wurde die Kompensationsschaltung geprüft. Als Lichtquelle wurde, wie schon erwähnt, eine automatisch regulierende Bogenlampe benutzt. Die Kompensationsschaltung erwies sich jedoch wegen der großen Trägheit, mit der die Einstellung des Elektrometer-

1) J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. **21**. S. 361. 1920.
2) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**. S. 705. 1912.

fadens erfolgte, als unbrauchbar. Auch wurden die Intensitätsschwankungen infolge der verschiedenen Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Zellen nicht völlig ausgeglichen. Aus diesen Gründen kehrte ich zur Einzellenschaltung mit Ableitungswiderstand zurück. Die Bogenlampe mußte bei dieser Schaltung durch eine konstante Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum im Ultravioletten ersetzt werden. Hierfür kam nur eine Wolframband- oder Wolframbogenlampe mit Quarzfenster[1]) in Frage.

Zu diesem Zwecke wurde ein Quarzfenster von 20 mm Durchmesser an ein kurzes Quarzrohr und mittels Zwischengläser an ein Rohr aus Thüringer Glas angeschmolzen. Dieses Rohr wurde dann bei der Osram-Gesellschaft an eine Wolframlampe angesetzt. Leider reichte aber die Energie der Wolframbogenlampe im Ultravioletten nicht aus, um mit den zur Verfügung stehenden Zellen Gläser *mit genügender Genauigkeit* quantitativ bis an die Grenze ihrer Durchlässigkeit untersuchen zu können. Das Versagen der lichtelektrischen Registriermethode für diese Untersuchung ist also einerseits auf die zu geringe Empfindlichkeit, die sich bei derartigen Zellen mit aufgekitteter Quarzkappe erreichen läßt, und andererseits auf die für diesen Zweck zu geringe Energie der Wolframbogenlampe im Ultravioletten zurückzuführen.

Da es aus diesen Gründen aussichtslos schien, mit dieser Methode zu einem brauchbaren Resultat zu kommen, wurde auf die lichtelektrische Registriermethode verzichtet und auf Vorschlag von Hrn. Prof. Joos eine photographische Methode mit Hilfe von Intensitätsmarken nach dem von G. Hansen[2]) angegebenen Verfahren ausgearbeitet.

§ 2. Beschreibung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Absorption mit der Hansenschen Stufenblendenanordnung

Die Hansensche Stufenblendenanordnung ist ein Verfahren zur Herstellung von Intensitätsmarken. Sie hat gegenüber anderen Anordnungen den Vorzug, daß man eine beliebige Anzahl von Intensitätsmarken mit willkürlich wählbaren und genau zu bestimmenden Intensitätsverhältnissen mit einer einzigen Belichtung herstellen kann. Hierbei sind die Intensitäts-

1) G. Gehlhoff, Zeitschr. für techn. Phys. H. 10. S. 225. 1920.
2) G. Hansen, Zeitschr. f. Physik 29. S. 356. 1924.

verhältnisse von der Farbe des Lichtes völlig unabhängig, was z. B. bei der Verwendung von Filtern, wie sie von Dorgelo[1]) benutzt wurden, nicht der Fall ist. Die Intensitätsmarken werden bei dieser Methode durch die Abbildung rechteckiger Ausschnitte einer Blende, die nach einer bestimmten Gesetzmäßigkeit abgestuft sind, durch ein astigmatisches System erzeugt. Um die Intensitätsmarken für alle Spektralbereiche gleichzeitig zu erhalten, wurde die Stufenblendenanordnung mit einem Spektrographen in Verbindung gebracht (Fig. 1).

Die mit dem Lichte einer Hg-Bogenlampe gleichmäßig beleuchtete Stufenblende S wird durch die Abbildungslinse A, einen Quarzflußspatachromaten, auf den Spalt L des Spektrographen abgebildet. Die Quarzzylinderlinse Z ist zwischen der Stufenblende S und der Abbildungslinse A so angeordnet, daß

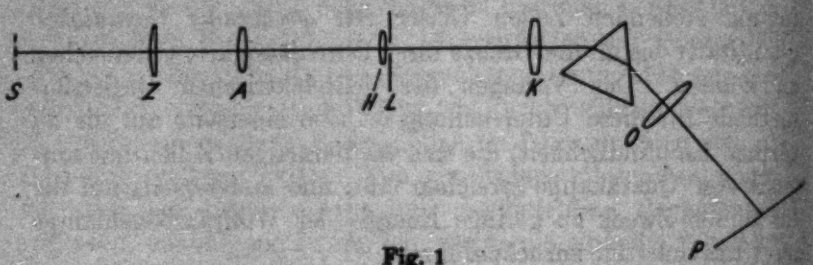


Fig. 1

S und A in bezug auf Z konjugiert sind, und so orientiert, daß sich die Achse der Zylinderlinse (d. i. der Hauptschnitt, in dem die Wirkung Null vorliegt) dem Spalt parallel befindet. Es entstehen dann in der Spaltebene des Spektrographen übereinander liegende Streifen, die den Blendenausschnitten parallel verlaufen. Längs jedes dieser Streifen ist die Helligkeit in einem bestimmten Bereich, in welchem keine Abschattung durch die Linsenfassung eintritt, proportional dem entsprechenden Blendenausschnitt; denn die Öffnungswinkel der in der Spaltebene zur Wirkung gelangenden Lichtbüschel sind diesen Ausschnitten proportional.

Eine gute Abbildung der Streifen ist nur dann möglich, wenn sich die Begrenzung der Stufenblende, die sich aus Vertikalen und Horizontalen zusammensetzt, den Hauptschnitten

1) H. B. Dorgelo, Zeitschr. f. Physik **31**. S. 827. 1925 u. Phys. Zeitschr. **26**. S. 756. 1925.

genau parallel befindet. Zur besseren Justierung sind daher Stufenblende und Zylinderlinse in drehbaren Fassungen angebracht.

Als Spektralapparat diente ein von der Firma Carl Zeiss zur Verfügung gestellter Spektrograph mit Cornuprisma und Quarzflußspatachromaten mit ungefähr 400 mm Brennweite. Der Spektrograph wurde zur genaueren Einhaltung der Belichtungszeiten mit einem photographischen Verschluß versehen.

Um eine größere Lichtstärke zu erzielen, wurde auf Vorschlag von Hrn. Dr. Hansen die Hilfslinse *H* angebracht; sie hat lediglich die Aufgabe, die Blende des Achromaten *A* in das Kameraobjektiv *O* abzubilden.

Zu den einzelnen Teilen ist zu bemerken:

Lichtquelle. Die Bogenlampe, die anfangs verwendet wurde, mußte, da die damit angestellten Untersuchungen nicht reproduzierbar waren, durch eine andere Lichtquelle ersetzt werden. Selbst bei langen Belichtungszeiten, die durch entsprechende Abblendung der optischen Apparatur ermöglicht wurden, trat kein Ausgleich der Intensitätsschwankungen ein. Auch mit der Wolframbogenlampe wurde keine gute, gleichmäßige Beleuchtung erreicht. Es konnte deshalb nur die Quecksilber-Quarzlampe für diese Untersuchung Verwendung finden. Nachteilig ist dabei, daß man die Durchlässigkeiten nur für die Hg-Linien bestimmen kann, was aber für die zu untersuchenden Gläser im Ultraviolett genügte. Andererseits hat man aber infolge des Linienspektrums den Vorteil, daß man den Spalt des Spektrographen breiter wählen und die Linien bequemer photometrieren kann, wobei dann auch die durch das Prisma hervorgerufene Krümmung der Linien nicht mehr stört. Die Quecksilberlampe zeigte, nachdem sie ein bis zwei Stunden gebrannt hatte, keinerlei Schwankungen. Um von Störungen der Hausbatterie, die durch gleichzeitige starke Inanspruchnahme hervorgerufen werden konnten, frei zu sein, wurden die Aufnahmen nachts vorgenommen.

Stufenblende. Die Stufenblende mußte für diese Untersuchungen auf Quarz hergestellt werden. Die günstigste Abstufung der Ausschnitte der sogenannten Stufenblende ist durch das Schwärzungsgesetz gegeben. Die Schwärzung einer photographischen Schicht in Abhängigkeit von der auffallenden

Intensität des Lichtes und von der Art der Entwicklung ist eingehend untersucht worden.[1]) Trägt man in ein Diagramm die Schwärzung als Funktion des Logarithmus der Intensität des einfallenden Lichtes ein, so erhält man eine Kurve, die erst im Gebiet der sogenannten Unterbelichtung langsam, dann stärker und fast linear im Gebiet der normalen Belichtung ansteigt. Im Gebiet der Überbelichtung erreicht die Kurve ein Maximum, so daß dann eine Erhöhung der Intensität keine größere Schwärzung gibt, und fällt im Gebiet der Solarisation ab.

Für den geraden Teil der Schwärzungskurve, der von der Art der Platte und Entwicklung abhängig ist, kann man normalerweise die Intensitäten im Verhältnis 1 : 10 variieren. Würde man die Blendenausschnitte im Verhältnis 1 : 10 variieren, so könnte man nur Durchlässigkeiten bis herunter zu 0,1 ermitteln. Will man aber auch geringere Durchlässigkeiten messen, wie sie bei der vorliegenden Arbeit nötig waren, so muß man auch die Teile der Schwärzungskurve, die der Unter- und Überbelichtung entsprechen, mit in Betracht ziehen.

Bei der für diese Untersuchung gewählten Stufenblende variieren daher die Blendenausschnitte im Verhältnis 1 : 50. Die Breiten der Blendenausschnitte wurden nach der Gesetzmäßigkeit: $2^{1-0{,}8\cdot(S-8)}$ für $S = 1, 2, \ldots 8$ berechnet. Für die einzelnen Stufen ergeben sich die folgenden Breiten: 97,01; 55,71; 32,00; 18,38; 10,56; 6,06; 3,48; 2,00, die bei der Herstellung 10mal verkleinert wurden. Die Blende wurde bei der Firma C. Zeiss in eine Silberschicht auf Quarz graviert. Der äußere Teil der Blende wurde, um ihn vollkommen undurchsichtig zu machen und vor mechanischen Einflüssen zu schützen, verkupfert und schwarz lackiert. Die Form der Stufenblende ist in nahezu natürlicher Größe in Fig. 2, Taf. IX abgebildet. Die Breiten der Blendenausschnitte, die sich wie die Intensitäten verhalten, sind in Fig. 6 (vgl. S. 943) 5mal vergrößert eingetragen. Die Figur stellt also die Intensitäten in Abhängigkeit von den 8 Stufen dar.

Beleuchtung der Stufenblende. Äußerst wichtig ist bei dieser Methode, daß die Stufenblende gleichmäßig beleuchtet wird.

1) J. M. Eder, Handbuch der Photographie. Monographien über „The Theory of Photography" des Laboratoriums der Eastman Kodak Company.

Hansen verwandte zur Erzielung dieser Gleichmäßigkeit eine Mattscheibe in Verbindung mit einer Milchglasscheibe. Diese Anordnung war aber für die vorliegende Untersuchung, die sich besonders auf das ultraviolette Spektralgebiet erstrecken soll, nicht brauchbar.

Ich versuchte deshalb, die gleichmäßige Beleuchtung der Stufenblende mit einer mattierten Quarzscheibe zu erreichen. Die Photometrierung der damit gemachten Aufnahme ergab jedoch Ungleichmäßigkeiten, die auf Beleuchtungsfehler zurückzuführen waren. Um die Beleuchtung gleichmäßiger zu gestalten, wurde sie mit einer in Fig. 3 im Querschnitt gezeichneten Kugel vorgenommen. Die Beleuchtung mit einer derartigen Photometerkugel erwies sich aber zu schwach. Bei dem zur Verfügung stehenden Öffnungsverhältnis der Apparatur hätten im Ultravioletten Belichtungszeiten bis zu 45 Min. angewandt werden müssen. Trotzdem sei diese Kugel hier beschrieben, da sie bei der Prüfung der photographischen Platten Verwendung fand (vgl. unten).

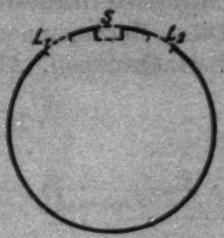


Fig. 3

Die Kugel war aus Aluminiumblech gestanzt. Die innere Fläche war chemisch derart behandelt, daß an ihr diffuse Reflexion eintrat. Vor der mittleren Öffnung zwischen den Bogenlampen L_1 und L_2 befand sich die Stufenblende S, die durch einen in die Kugel hineinragenden Metallstutzen vor direktem Licht von L_1 und L_2 geschützt war. Später wurde die Kugel zwecks gleichmäßigerer diffuser Reflexion im Innern noch mit einem Magnesianiederschlag versehen.

Mit einer beidseitig mattierten Quarzscheibe, mit der die Energie der Lichtquelle viel besser ausgenutzt wurde, erreichte ich schließlich auch die erforderliche Gleichmäßigkeit der Beleuchtung folgendermaßen: die der Lichtquelle zugekehrte Seite der Quarzscheibe war mit gröberem und die der Stufenblende zugewandte Seite mit feinerem Schmirgel geschliffen. Die Beleuchtung der Mattscheibe erfolgte mit parallelem Licht. Zur Vermeidung der Abbildung des Kornes der mattierten Fläche auf der photographischen Platte wurde die Stufenblende etwa 8 mm vor der mattierten Fläche angeordnet.

Begrenzung des Strahlenganges. Von Hansen sind die Öffnungshalbmesser der Zylinderlinse und Abbildungslinse angegeben, die mindestens eingehalten werden müssen, damit innerhalb eines bestimmten Gebietes des Streifensystems keine Abschattung eintritt.

Bringt man die Stufenblendenanordnung mit einem Spektrographen in Verbindung, so sind weitere wichtige Bedingungen zu beachten, damit sich die auf die photographische Platte gelangenden Intensitäten wie die Blendenausschnitte verhalten. Diese Bedingungen ergeben sich aus geometrisch optischen Betrachtungen. Alle Strahlen, die durch den Spalt des Spektro-

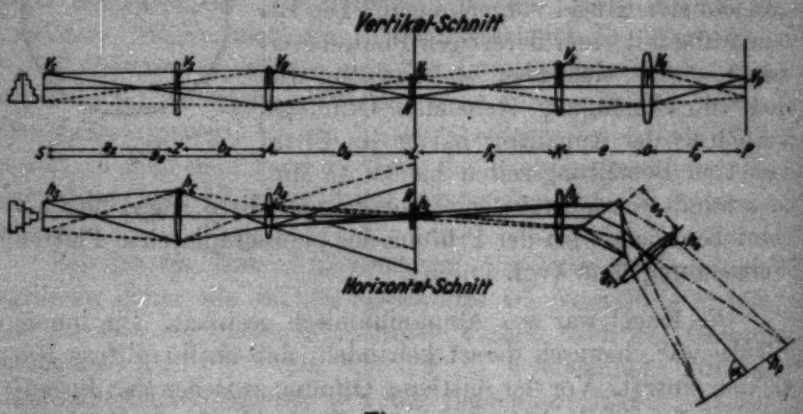


Fig. 4

graphen in diesen eintreten, müssen durch Kollimator, Prisma und photographisches Objektiv ungehindert auf die photographische Platte gelangen und zur Abbildung beitragen. Keiner dieser Strahlen darf also abgeblendet werden, da sonst die Intensitätsverhältnisse gestört werden. In Fig. 4 ist für die beiden sog. Hauptschnitte des Systems, die in diesem Falle vertikal und horizontal liegen, der Strahlenverlauf dargestellt; und zwar sind wegen der besseren Übersicht außer der optischen Achse nur die Randstrahlen gezeichnet und im Vertikalschnitt das Prisma weggelassen.

Aus dieser Figur lassen sich die folgenden Formeln, die schon von v. Hippel veröffentlicht sind, für die Öffnungshalbmesser der beiden Hauptschnitte ableiten, welche genau

zu berücksichtigen sind, damit alle in den Spektrographen eintretenden Strahlen vignettierungsfrei zur Abbildung beitragen. Die Öffnungshalbmesser des Vertikalschnittes sind mit v und die des Horizontalschnittes mit h bezeichnet und mit Indices versehen, die sich auf die einzelnen Öffnungen beziehen. Ferner sind noch die Beziehungen angegeben, aus denen sich die Brennweiten der Zylinderlinse Z und Hilfslinse H für die maximale Lichtausnutzung ermitteln lassen.

Horizontalschnitt	Vertikalschnitt
$h_k \geqq h_0 + h_l \cdot \frac{e}{f_k} - e_2 \cdot \frac{h_p \cdot \sin\alpha}{f_0 + h_p \cdot \cos\alpha}$	$v_k \geqq v_0 + e \cdot \frac{v_l}{f_k}; \quad v_0 = \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h_0^2}$
$h_a \leqq \frac{b_a}{f_k} \cdot \left(h_k - e \cdot \frac{h_l}{f_k}\right)$	$v_a \leqq \frac{b_a \cdot v_0}{f_k}$
$h_z \geqq h_a + \frac{b_z}{b_a}\left[h_l + \left(1 - \frac{b_a}{f_a}\right) \cdot h_a\right]$	$v_z \geqq \frac{b_z \cdot v_l + v_a \cdot a_z}{a_z + b_z}$

$$f_z = \frac{a_a \cdot h_a \cdot h_z}{(h_a + h_z)^2} \qquad f_k = \frac{b_a \cdot f_k^2}{f_k^2 + b_a(f_k - e)}$$

Um eine gute Abbildung der Intensitätsmarken auf der photographischen Platte zu gewährleisten, wurde zuerst als Hilfslinse H ein Quarzflußspatachromat benutzt, der aber durch eine einfache Quarzlinse ersetzt werden mußte, da er Interferenzen zeigte, die zum Teil auf der Platte abgebildet wurden. Dabei zeigte sich übrigens, daß die Abbildung, nachdem der Achromat durch eine einfache Quarzlinse ersetzt war, infolge der geringen ausgenutzten Öffnung nicht merklich verschlechtert wurde.

Bei der Abbildung der Stufenblende S durch den Achromaten A ist darauf zu achten, daß der Abbildungsmaßstab günstig gewählt wird. Die Höhe der einzelnen Streifen darf nicht zu klein sein, damit sich die Intensitätsmarken gut photometrieren lassen. Da man in den meisten Fällen nicht über alle Öffnungen und Brennweiten der Linsen frei verfügen kann, geht man am besten rückwärts von der größten Öffnung aus, die — wie aus dem Strahlengang der Fig. 4 hervorgeht — das Kameraobjektiv O im Horizontalschnitt besitzen muß, und blendet alle anderen Linsen entsprechend ab. h_0 und v_0 sind durch die Beziehung $v_0 = \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h_0^2}$ miteinander verknüpft,

in der mit d der Durchmesser der wirksamen Öffnung des photographischen Objektives O bezeichnet ist. Um sicher zu sein, daß wirklich keine Vignettierung eintritt, wird man v_a und h_a etwas kleiner wählen und alle übrigen Öffnungen dagegen nicht so stark abblenden.

Einschaltung des zu untersuchenden Materials. Das zu untersuchende Material wurde — soweit es sich um Gläser handelte — in Form von parallelen Platten hinter den Kollimator in den parallelen Strahlengang gebracht. Die Güte der Planparallelität darf dabei nicht zu weit (auf Bruchteile von Lichtwellenlängen) getrieben werden, da sonst die Platte als Perot-Fabry wirkt und die Linien von Interferenzkurven durchzogen sind.

Zur schnelleren Auswechslung der Glasstücke wurde am Kollimator eine Vorrichtung zur Aufnahme der Halter für die verschieden dicken Glasproben angebracht. Auf diese Weise war auch stets die senkrechte Lage der Gläser zum Strahlengang gewährleistet.

Blende vor der photographischen Platte. Unmittelbar vor der photographischen Platte war eine Blende angebracht, deren lichte Höhe etwas größer war als die Höhe der Spektrallinien, um die darüber und darunter liegenden Teile der Platte vor etwa vorhandenem diffusen Licht zu schützen.

Platten. Für die Aufnahmen wurden teils Hauff-, teils Agfa-Platten verwandt, über deren Eigenschaften weiter unten berichtet wird.

Belichtung. Zur Vermeidung von zu kurzen Belichtungszeiten und der dadurch bedingten Fehler wurde das Öffnungsverhältnis der Apparatur entsprechend verringert. Die kürzeste verwendete Belichtungszeit betrug 30 Sek. Versuche ergaben, daß sich selbst Belichtungszeiten von 20 Sek. mittels Stoppuhr und Verschluß genau genug einhalten ließen, da selbst ein absichtlicher Fehler von 1 Sek. nur eine Schwärzungsänderung ergab, die innerhalb der natürlichen Schwärzungsschwankung (vgl. unten) lag.

Behandlung der Platten. Da sich zweifellos bei längeren Entwicklungszeiten Unterschiede leichter ausgleichen, die durch verschieden rasches Eindringen des Entwicklers in die Schicht auftreten können, wurde die Entwicklungszeit absichtlich lang (6—10 Min.) gewählt. Ein vorheriges Weichen der Gelatine-

schicht zur gleichmäßigeren Einwirkung des Entwicklers zeitigte keine besseren Resultate. Als notwendig erwies sich aber, die Platten in destilliertem Wasser zu spülen, Entwickler und Fixierbad mit destilliertem Wasser anzusetzen. Nach dem Spülen der Platten in Leitungswasser bildete sich beim Trocknen ein Kalkschleier der bei der Photometrierung sehr leicht zu Fehlern Anlaß geben kann.

Photometrierung. Zur Photometrierung der Aufnahmen stand mir das lichtelektrische Registrierphotometer des Physikalischen Institutes zur Verfügung, das sich für diesen Zweck als sehr vorteilhaft erwies. Die Kurven der Registrierdiagramme zeigen entsprechend der Abstufung treppenförmigen Verlauf. Die Ausmessung dieser Diagramme erfolgte mit einem Glasmaßstab, der mit Hilfe einer Lupe noch gut 0,1 mm abzulesen gestattete. Zur bequemen Ausmessung war über der Zylinderlinse des Registrierphotometers ein Draht angebracht, der in jedem Photogramm einen horizontal verlaufenden Strich erzeugt, von dem aus die Elektrometerausschläge der einzelnen Stufen gemessen wurden. Für Intensitätsmarken gleicher Schwärzungen sind die Elektrometerausschläge einander gleich. Es mußte natürlich darauf Bedacht genommen werden, daß die Empfindlichkeit des Photometers für die Registrierung der beiden zu vergleichenden Aufnahmen (mit dünner und dicker Absorptionsschicht) genau gleich blieb, was dadurch von selbst kontrolliert wurde, daß die beiden Aufnahmen in einem Zug hintereinander durchs Photometer liefen und die Bewegungsrichtung kommutiert wurde. Die beim Rückwärtslaufen auf dasselbe Registrierpapier gezeichnete Kurve mußte sich dann mit der beim Vorwärtslaufen erzeugten decken.

Ermittlung der Durchlässigkeitsfaktoren. Statt durch die Absorptionskoeffizienten werden die Gläser herkömmlicherweise durch ihre Durchlässigkeitsfaktoren D charakterisiert, welche durch den Bruchteil des einfallenden Lichtes, der von 1 mm Substanz hindurch gelassen wird, definiert sind, wenn kein Reflexionsverlust eintreten würde.

Trifft auf eine absorbierende Schicht eine Intensität I_0 senkrecht auf, so wird jedoch an der ersten Fläche ein bestimmter Bruchteil r reflektiert, ein Teil $I = I_0 \cdot (1 - r)$ dringt in das Medium ein. Die Intensität I stellt also die wirklich in das Medium eindringende Strahlung dar. Auf dem Wege zur

zweiten Grenzfläche wird diese Intensität auf $I_1 = I \cdot D^d$ geschwächt, wenn die Schichtdicke der Substanz d Millimeter beträgt. An der zweiten Grenzfläche geht ein weiterer Teil durch Reflexion verloren, so daß aus dem Medium die Intensität $J_2 = J_1 \cdot (1 - r) = J_0 \cdot D^d \cdot (1 - r)^2$ austritt, wenn man die gegen J_2 äußerst geringen Intensitäten *der* austretenden Strahlen vernachlässigt, die von sekundären Reflexionen im Innern der Schicht herrühren.

Um den Reflexionsverlust zu eliminieren, vergleicht man nicht die Intensität, welche beim Einschalten des Glases hindurchgeht, mit derjenigen, welche ohne Glas hindurchgelassen wird, sondern mit derjenigen, welche ein Stück Glas anderer Dicke hindurchläßt. Es wurden daher mit der Stufenblendenanordnung zwei Aufnahmen mit verschiedenen Schichtdicken des zu untersuchenden Glases gemacht. Die verschiedenen Stufen auf der Platte entsprechen verschiedenen Intensitäten J_0 des auffallenden Lichtes. Durch Ermittelung der Stufen, welche in beiden Aufnahmen gleich geschwärzt sind, läßt sich der Durchlässigkeitsfaktor D folgendermaßen berechnen. Es ist nämlich:

$$D^{d_1} = \frac{J_{21}}{J_{01}\,(1-r)^2}; \qquad D^{d_2} = \frac{J_{22}}{J_{02}\,(1-r)^2},$$

wenn man die auffallenden Intensitäten mit J_{01} und J_{02} und die hindurchgelassenen mit J_{21} und J_{22} bezeichnet. Für die Durchlässigkeit der Schicht $(d_1 - d_2)$ folgt daraus:

$$D^{(d_1 - d_2)} = \frac{J_{21} \cdot J_{02}}{J_{01} \cdot J_{22}}.$$

In den zu vergleichenden Aufnahmen sind für die Stufen gleicher Schwärzung die von den Schichten d_1 und d_2 durchgelassenen Intensitäten J_{21} und J_{22} gleich, so daß die Durchlässigkeit dann gegeben ist durch:

$$D^{(d_1 - d_2)} = \frac{J_{02}}{J_{01}}.$$

Die Durchlässigkeit einer Schicht $(d_1 - d_2)$ ist somit durch die Intensitäten J_{02} und J_{01} gegeben, die beim Durchgang durch die Schichten d_2 und d_1 auf gleiche Intensität geschwächt werden.

Bei den einzelnen Aufnahmen wurden 16, 6, 2 und 1 mm dicke Glasproben in den Strahlengang gebracht. Um auch die

energieschwächeren Hg-Linien noch gut auswerten zu können, wurde die Belichtungszeit variiert; bei zwei zu vergleichenden Aufnahmen wurde jedoch die Belichtungszeit streng gleich gewählt. Zur Kompensation der Reflexion wurde bei geringen Durchlässigkeiten, als ein 2-mm-Plättchen praktisch nichts mehr durchließ, ein Quarzplättchen verwendet und das 1-mm Glasplättchen mit dem Quarzplättchen verglichen. Die Aufnahmen wurden stets nach folgendem Schema auf einer Platte vorgenommen:

1. Aufnahme mit 16-mm-Glasplättchen,
2. „ „ 1-mm- „ ,
3. „ „ 6-mm- „ ,
4. „ „ 2-mm- „ ,
5. „ „ 1-mm- „ ,
6. „ „ Quarzplättchen.

Zur Bestimmung der Durchlässigkeit eines Glases für die Hg-Linien genügte es im allgemeinen, diese Aufnahmen mit 30 und 120 Sek. Belichtungszeit auszuführen. Man hat dann stets die Möglichkeit, aus den verschiedenen Aufnahmen die Linien herauszugreifen, die in bezug auf die Schwärzung der einzelnen Stufen zum Photometrieren am geeignetsten sind.

Auswertung der Aufnahmen. Zur Ermittelung der Intensitätswerte J_{01} und J_{02}, die beim Durchgang durch die beiden Schichten d_1 und d_2 auf gleiche Intensität geschwächt werden und mithin auf der photographischen Platte gleiche Schwärzung hervorrufen, trägt man die von einer beliebigen Nullmarke gemessenen Elektrometerausschläge e (da es nur auf relative Messungen ankommt!), welche zu den durch die Anwendung der Stufenblende erzeugten Feldern einer Spektrallinie gehören, in Abhängigkeit von ihren durch die Blendenausschnitte gegebenen Intensitäten auf und zwar für je eine Aufnahme mit dünner und dicker Absorptionsschicht. Auf diese Weise erhält man zwei Kurven, welche die von den Schichten d_1 und d_2 durchgelassenen Intensitäten charakterisieren. Für gleiche Werte von e ergeben sich aus diesen Kurven die Intensitäten, die beim Durchgang durch die Schichten d_1 und d_2 auf gleiche Intensität geschwächt werden. Der Quotient aus den so ermittelten Intensitätswerten ergibt die Durchlässigkeit der Schicht $(d_1 - d_2)$. Zur Erzielung einer größeren Genauigkeit

des Durchlässigkeitsfaktors für 1 mm Schicht wurde — wenn irgend möglich — die Durchlässigkeit für eine dickere Schicht ermittelt und dann auf D^1 reduziert.

Für die Auswertung war es praktisch, die Ausschläge e des Registrierdiagramms direkt als Funktion der Stufen 1—8 aufzutragen. In diesem Falle ermittelt man zunächst die Stufenwerte, für die gleiche Schwärzung vorliegt, und entnimmt die diesen Werten entsprechenden Intensitäten dem Intensitätsdiagramm der Fig. 6.

Ein Beispiel soll dies erläutern. Fig. 5a, Taf. IX, stellt zwei Aufnahmen, die mit einer Belichtungszeit von zwei Minuten aufgenommen sind, dar zur Ermittlung der Durchlässigkeit des

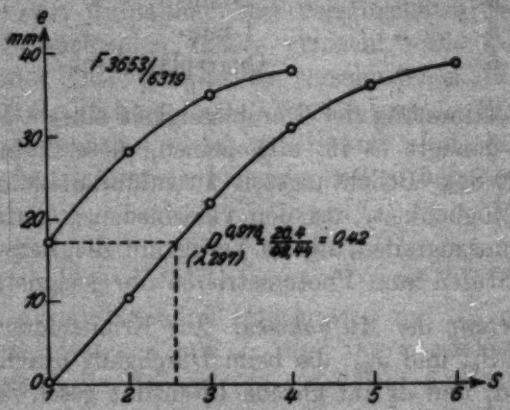


Fig. 5c

Blauviolglases. Aus diesen Aufnahmen sind die Durchlässigkeitsfaktoren für die Hg-Linien 303 und 297 ermittelt worden. Die erste Aufnahme ist mit einer Schichtdicke von 1 mm und die zweite mit 2-mm-Schicht aufgenommen. In Fig. 5b, Taf. IX, ist für die Linie 297 die Registrierkurve wiedergegeben, und zwar bezieht sich die linke Kurve auf Aufnahme 2 und die rechte auf 1. In 5c sind die Elektrometerausschläge e in vergrößertem Maßstab als Funktion der Stufenzahl aufgetragen.

Für jeden Stufenwert der linken Kurve läßt sich in der rechten ein Stufenwert ermitteln, für den die gleiche Schwärzung vorliegt. Die Ermittelung dieser Werte nimmt man nach Möglichkeit im geradlinig verlaufenden Teil der Kurven vor, weil man dort die größte Genauigkeit erzielt.

Aus Fig. 5c geht hervor, daß z. B. die erste Stufe der einen Aufnahme und die Stufe 2,57 der anderen gleiche Schwärzung haben. Im Intensitätsdiagramm (Fig. 6) findet man die zu diesen Stufenwerten gehörigen Intensitäten 48,44 und 20,4.

Da die genauen Dicken der bei den Aufnahmen verwendeten Blauviolplättchen $d_1 = 1{,}978$ und $d_2 = 1{,}002$ mm waren, so ergibt sich die Durchlässigkeit für $d_1 - d_2 = 0{,}976$ mm zu:

$$D^{0.976} = \frac{20{,}4}{48{,}44} = 0{,}42$$

Für eine 1 mm dicke Schicht errechnet sich daraus eine Durchlässigkeit von $D^1 = 0{,}41$.

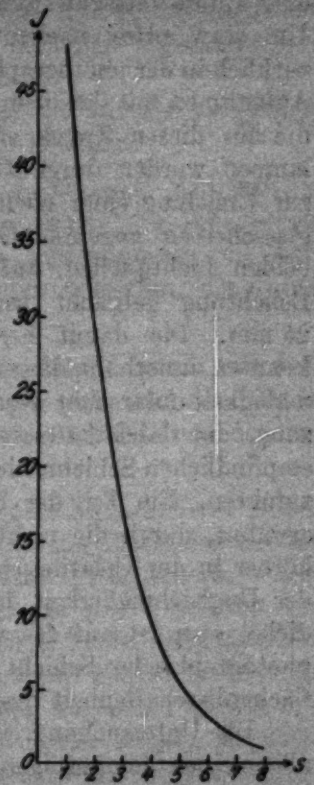


Fig. 6

Es lassen sich selbstverständlich bei der Auswertung auch andere Stufenwerte gleicher Schwärzungen in Betracht ziehen. Man wird aber nur den Wert ermitteln, der sich mit der größten Genauigkeit angeben läßt. Daraus ersieht man, daß nur das interessierende Stück der einen Kurve — in diesem Falle nur das Stück der unteren Kurve zwischen der zweiten und dritten Stufe — ausgezogen zu werden braucht. Dies bedeutet bei der Auswertung eine große Zeitersparnis.

§ 8. Fehlerquellen und erreichbare Genauigkeit

Bei den photometrisch zu vergleichenden Aufnahmen kommt es auf möglichste Konstanz der Bedingungen an, unter denen die beiden Aufnahmen vorgenommen werden. Im folgenden wird daher auseinandergesetzt, wie dies in den einzelnen Fällen erreicht wurde, und gezeigt, wo Fehler auftreten und wie sie möglichst vermieden werden.

Plattenfehler. Da die Genauigkeit dieser wie jeder anderen photographisch spektralphotometrischen Methode hauptsächlich

durch Plattenfehler bedingt ist, wurde auf ihre experimentelle Ermittelung besondere Sorgfalt verwendet. Zuerst glaubte ich, daß die vorhandenen Fehler durch ungleiche Belichtungszeiten oder Intensitätsschwankungen der Lichtquelle veranlaßt seien. Um einwandfrei nachzuweisen, daß die vorhandenen Fehler wirklich in der photographischen Schicht zu suchen sind, wurden Aufnahmen mit der oben erwähnten Photometerkugel gemacht, die für diesen Zweck etwas abgeändert wurde. Die Bogenlampen wurden durch Glühlämpchen ersetzt und vor diesen zur Erzielung einer noch gleichmäßigeren Beleuchtung Milchglasscheiben angebracht. Die runde Öffnung zwischen den beiden Lichtquellen, auf die die photographische Platte zur Belichtung gebracht wurde, hatte einen Durchmesser von 25 mm. Die damit hergestellten Schwärzungen der Platte konnten innerhalb dieses Gebietes in bezug auf ihre Gleichmäßigkeit untersucht werden. Ungleichmäßigkeiten der Schwärzung, die dabei auftraten, waren nur auf Fehler der lichtempfindlichen Schicht, nicht auf Fehler der Beleuchtung zurückzuführen. Ein Teil der Fehler wird, wie bereits P. P. Koch[1]) erwähnt, durch die nicht gleichmäßige Verteilung der Silberkörner in der Gelatineschicht hervorgerufen. Ein anderer Teil der Ungleichmäßigkeit der Schicht (Schwankung der Schichtdicke) aber ist auf das verwendete Glasmaterial, auf das die photographische Schicht gegossen ist, speziell auf die Oberflächenbeschaffenheit desselben zurückzuführen.

Die Untersuchung einer Reihe von Platten ergab, daß im allgemeinen feinkörnigere Platten — infolge ihrer zweifellos besseren Kornverteilung in der Gelatine — gleichmäßiger arbeiten. Für die gewählte Form der Stufenblende, deren Intensitäten im Verhältnis 1 : 50 variieren, konnten jedoch feinkörnige Platten wegen der Steilheit ihrer Schwärzungskurve nicht verwendet werden.

In bezug auf die Gradation waren die Extrarapidplatten die geeignetsten. Um von Fehlern, die dadurch hervorgerufen werden, daß z. B. eine Vertiefung der Glasplatte eine Verstärkung der Schicht hervorruft, unabhängig zu werden, wurden die photographischen Schichten auf Spiegelglas gegossen. Derartige Platten wurden für diese Untersuchungen von den Firmen Agfa und Hauff hergestellt.

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 60. S. 845. 1909.

Auch bei diesen ergaben sich bei Prüfung mit der Photometerkugel noch immer Schwankungen der Schwärzung innerhalb des gleichmäßig belichteten Feldes, welche einer Schwankung der Intensität um 1,5 Proz. entsprachen. Der Durchlässigkeitsfaktor wird jedoch, da er aus einer größtmöglichen Schichtdicke bestimmt wird, durch derartige Schwankungen sehr viel weniger beeinflußt (vgl. unten).

Gegenüber dem Plattenfehler sind die anderen möglichen Fehler als klein anzusehen. In Frage kommen:

Fehler durch Schwankungen der Lichtquelle. Absichtliche Änderung der Stromstärke der Lichtquelle um 2—8 Proz. ergab bei der Auswertung der Aufnahmen Abweichungen, die sich vollkommen innerhalb der Fehlergrenze bewegten, die durch die Plattenfehler gegeben war.

Fehler der Stufenblende. Die Stufenblende wurde mit dem Komparator ausgemessen. Dabei zeigte sich, daß die Blende sehr gut graviert war und die Blendenausschnitte von den berechneten um höchstens 1 Proz. abwichen.

Fehler durch mangelhafte Abbildung der Zylinderlinse. Damit die Intensitätsverhältnisse der Stufen auf der Platte den Breiten der Blendenausschnitte entsprechen, muß die Zylinderlinse sehr gut abbilden. Die benutzte Linse war mit großer Sorgfalt hergestellt, so daß dadurch kein merklicher Fehler hervorgerufen wurde. Am besten verwendet man eine auf Körper hergestellte Zylinderlinse, da von Hand geschliffene wegen der schwierigen Herstellung der Zylinderfläche leicht Fehler zeigen, die unter Umständen die Intensitätsverhältnisse der Stufen stören können.

Mechanische Fehler. Die einzelnen Teile der Stufenblendenanordnung und der Spektrograph waren mittels Reiter auf optischen Bänken angeordnet, die auf Eisenschienen mit U-förmigem Querschnitt befestigt waren, so daß eine versehentliche Dejustierung, durch die ein Fehler verursacht werden kann, unmöglich war.

Fehler bei der Photometrierung. Die wiederholte Photometrierung ein und derselben Aufnahmen an ganz verschiedenen Tagen ergab bei der Ermittelung der Durchlässigkeiten keine merklichen Abweichungen. Das konnte als Kriterium dafür gelten, daß das Photometer mit genügender Genauigkeit arbeitete.

Erreichte Genauigkeit der Methode. Um den Gesamtfehler und seinen Einfluß auf das Resultat bei der Bestimmung der Durchlässigkeit festzustellen, wurden mehrere Spiegelglasplatten mit je 6 Aufnahmen untersucht. Diese Aufnahmen wurden für verschiedene Wellenlängen photometriert. Die Ausmessung der Registrierdiagramme ergab für einen Stufenabstand von 8 mm Abweichungen bis zu $\pm$ 0,2 mm. Vorher angestellte Versuche mit gewöhnlichen Platten zeigten durchschnittlich den doppelten Fehler.

Bei der Auswertung kann also jeder gemessene Stufenabstand mit einem Fehler von $\pm$ 0,2 mm behaftet sein. Infolgedessen können auch die aus dem Intensitätsdiagramm ermittelten Intensitäten J um einen entsprechenden Betrag dJ falsch sein.

Aus $D^{d_1-d_2} = \frac{J_{02}}{J_{01}}$ ergibt sich für den Fehler:

$$\frac{dD^{d_1-d_2}}{D^{d_1-d_2}} = \frac{dJ_{02}}{J_{02}} + \frac{dJ_{01}}{J_{01}}$$

Bei Reduktion auf die Schicht von 1 mm Dicke folgt:

$$\frac{dD}{D} = \frac{1}{d_1-d_2} \cdot \left(\frac{dJ_{02}}{J_{02}} + \frac{dJ_{01}}{J_{01}}\right)$$

Berechnet man aus $D^{d_1-d_2}$ den Durchlässigkeitsfaktor für die Dickeneinheit, so wird, wenn $(d_1 - d_2) > 1$ ist, der Fehler verringert, wenn $(d_1 - d_2) < 1$ ist, vergrößert. Es wurden deshalb bei den Messungen die Durchlässigkeitsfaktoren stets mittels der größten zur Verfügung stehenden und noch anwendbaren Glasdicke bestimmt. Die zu untersuchenden Gläser waren in vier verschiedenen Dicken von 16, 6, 2 und 1 mm hergestellt; benutzt wurden die Kombinationen $(d_1 - d_2)$: 16—1), (6—1), (2—1) mm. Bei geringen Durchlässigkeiten wurde, wie schon oben erwähnt, das 1-mm-Glasplättchen mit einem Quarzplättchen verglichen. Die Ermittelung der Durchlässigkeitsfaktoren D^1 aus D^{15} und D^5 ergab vollkommene Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Der prozentuale Fehler der ermittelten Durchlässigkeit $\frac{dD^{(d_1-d_2)}}{D^{(d_1-d_2)}} \cdot 100$ ergibt sich unter Zugrundelegung der Abweichungen von $\pm$ 0,2 mm im Registrierdiagramm bei einem Stufenabstand von 8 mm zu 8 Proz. Drückt man die Durch-

lässigkeit in Prozenten aus, wie es in der Praxis meistens geschieht, so kann man die nach dieser Methode ermittelten Durchlässigkeitsfaktoren im ungünstigsten Falle bei einer Durchlässigkeit von 100 Proz. auf 3 Proz. und im günstigsten Falle, wenn die erste und achte Intensitätsmarke gleiche Schwärzung haben, auf 0,06 Proz. genau angeben.

Für jedes Glas sind die Durchlässigkeitsfaktoren D^1 und D^{10} berechnet. Ihre Fehler $d\,D^1$ und $d\,D^{10}$ sind verschieden, je nach der Schichtdicke, aus der sie ermittelt wurden. Bei der Zusammenstellung der Resultate ist stets die erste Ungenauigkeitsstelle noch angegeben.

Zur Kontrolle der Stufenblendenmethode wurde die Krüss'sche Fluoreszenzmethode herangezogen. Es wurden zu diesem Zwecke die Durchlässigkeitsfaktoren des Blauviolglases bei der Firma C. Zeiss nach dem Krüss'schen Verfahren gemessen. Die Ergebnisse beider Methoden zeigen innerhalb der Fehlergrenzen im sichtbaren Gebiet und nahen Ultravioletten sehr gute Übereinstimmung; im weiteren Ultravioletten zeigt sich die Überlegenheit der hier beschriebenen Methode durch die unveränderliche Genauigkeit bei der Bestimmung der Durchlässigkeitsfaktoren im ganzen Spektralbereich. Die beschriebene Methode hat ferner noch den Vorzug, daß mit ein und derselben Versuchsanordnung bei Anwendung entsprechend sensibilisierter Platten auch im langwelligen Spektralgebiet Durchlässigkeitsuntersuchungen ausgeführt werden können. Außer zur Absorptionsmessung eignet sich diese Methode auch zur quantitativen Messung der Intensität weit auseinanderliegender Spektrallinien. Man muß dann nur mit Hilfe einer Strahlungsquelle bekannter Intensitätsverteilung (z. B. Wolframglühlampe, Kohlebogen) bestimmen, welches Intensitätsverhältnis in zwei entfernten Spektralgebieten gleiche Schwärzung der photographischen Schicht hervorruft.

§ 4. Resultate

Die untersuchten Gläser stammen aus dem Glaswerk von Schott & Gen. in Jena. Die folgende Tabelle enthält die dem Katalog entnommenen Charakteristiken: die Glasart, den Typus (alte Bezeichnung), die Abkürzungen (neue Bezeichnungen), die Schmelznummer, den Brechungsexponenten n_d für die gelbe

Heliumlinie, die reziproke relative Dispersion $v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$ und die mittlere Dispersion $n_F - n_C$.

Glasart	Typus	Abkürzung	Schmelz-Nummer	n_d	v_d	$n_F - n_C$
Bor-Kron	0.144	BK 1	16125	1,51061	63,3	0,00806
Bor-Kron	0.3832	BK 7	14053	1,51647	64,0	0,008065
Kron	0.6223	K 7	18509	1,51236	60,4	0,00848
Zink-Kron	0.15	ZK 7	16600	1,53311	58,0	0,00919
Barit-Kron	0.227	BaK 2	20401	1,54132	59,5	0,00910
Schwer-Kron	0.1209	SK 1	8369	1,61002	56,8	0,01074
Barit-Leicht-Flint	0.846	BaLF 5	16728	1,55062	52,8	0,01042
Barit-Leicht-Flint	0.5125	BaLF 6	18666	1,59001	52,9	0,01116
Schwerst-Kron	0.4679	SSK 1	20739	1,61728	54,0	0,01144
Doppel-Leicht-Flint	0.378	LLF 1	17425	1,54753	45,9	0,01192
Doppel-Leicht-Flint	0.726	LLF 2	8756	1,53994	47,4	0,01140
Leicht-Flint	0.276	LF 3	17115	1,58102	42,3	0,01373
Leicht-Flint	0.340b	LF 5	18239	1,58033	41,1	0,01412
Flint	0.103	F 2	21100	1,62044	36,3	0,01711
Flint	0.167	F 4	14775	1,61733	36,5	0,01690
Robon	T. 188			1,52608		
Blauviol	F. 3653		6319	1,5064		

Die zu untersuchenden Schichten von 16, 6, 2 und 1 mm Dicke waren in der optischen Schleiferei der Firma C. Zeiss hergestellt; sie waren an den Endflächen gut poliert und an den Seitenflächen matt geschliffen. Alle Glasproben waren fehlerfrei, so daß die Abbildung der Intensitätsmarken auf der photographischen Platte nicht beeinflußt wurde.

Ferner sind zwei auf Quarz zerstäubte, im Meßlaboratorium der Firma C. Zeiss von Hrn. Dr. Kessler hergestellte Platinschichten in bezug auf ihre Durchlässigkeit im Ultravioletten untersucht worden. Die Zerstäubungsdaten dieser Schichten waren wie folgt: Größe der verwendeten Kathode 100·120 qmm, Abstand der Anode 110 mm, Quarzplättchen in 40 mm Abstand von der Kathode, 1750 Volt Zerstäubungsspannung bei 25 Milliamp. Für die erste Schicht betrug die Zerstäubungszeit 2 Min. und für die zweite 6 Min.

Die nach der beschriebenen Methode ermittelten Durchlässigkeitsfaktoren für die Wellenlängen der Hg-Linien sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In den Tabellen sind die Durchlässigkeitsfaktoren für 1 und 10 mm Glasdicke und für die Pt-Schichten zusammengestellt. Die für die Pt-Schichten angegebenen Durchlässigkeiten stellen die gesamten Durchlässigkeiten (reine Durchlässigkeit plus Reflexionsverlust) dar.

Durchlässigkeitsfaktoren für 1 mm Glasdicke

λ	O. 144	O. 3832	O. 6223	O. 15	O. 227	O. 1209	O. 846	O. 5125	O. 4679
($\mu\mu$)	BK 1	BK 7	K 7	ZK 1	BaK 2	SK 1	BaLF 5	BaLF 6	SSK 1
436	0,998	0,997	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000	0,996	0,995
405	0,998	0,999	1,000	1,000	0,998	0,998	0,998	0,997	0,992
366	0,997	0,996	0,996	0,996	0,997	0,974	0,995	0,980	0,947
334	0,968	0,967	0,965	0,962	0,943	0,806	0,949	0,839	0,691
313	0,823	0,8382	0,8027	0,8394	0,7024	0,47	0,72	0,46	0,212
303	0,62	0,6705	0,59	0,6703	0,46	0,228	0,38	0,147	—
297	0,49	0,54	0,47	0,53	0,276	0,140	0,150	—	—
289	0,276	0,36	0,231	0,33	—	—	—	—	—
280	—	0,142	—	—	—	—	—	—	—

λ	O. 378	O. 726	O. 276	O. 340 b	O. 103	O. 167	T. 188	F. 3653
($\mu\mu$)	LLF 1	LLF 2	LF 3	LF 5	F 2	F 4		
436	0,997	1,000	0,995	0,999	0,997	0,996	0,931	0,6423
405	0,997	1,000	0,992	0,998	0,999	0,994	0,9078	0,8908
366	0,994	0,998	0,982	0,985	0,985	0,965	0,7532	0,969
334	0,956	0,972	0,872	0,883	0,840	0,785	0,7532	0,9142
313	0,7160	0,8038	0,43	0,47	0,235	0,204	0,213	0,7369
303	0,35	0,44	0,045	0,082	—	—	—	0,54
297	0,105	0,180	—	—	—	—	—	0,41
289	—	—	—	—	—	—	—	0,237
280	—	—	—	—	—	—	—	—

Durchlässigkeitsfaktoren für 10 mm Glasdicke

λ	O. 144	O. 3832	O. 6223	O. 15	O. 277	O. 1209	O. 846	O. 5125	O. 4679
($\mu\mu$)	BK 1	BK 7	K 7	ZK 1	BaK 2	SK 1	BaLF 5	BaLF 6	SSK 1
436	0,98	0,97	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	0,96	0,95
405	0,98	0,99	1,00	1,00	0,98	0,98	0,98	0,97	0,93
366	0,97	0,92	0,96	0,96	0,97	0,77	0,89	0,82	0,58
334	0,72	0,71	0,70	0,68	0,55	0,12	0,59	0,17	0,02
313	0,14	0,171	0,111	0,174	0,029	—	—	—	—
303	—	0,018	—	0,018	—	—	—	—	—

λ	O. 378	O. 726	O. 276	O. 340 b	O. 103	O. 167	T. 188	F. 3653
($\mu\mu$)	LLF 1	LLF 2	LF 3	LF 5	F 2	F 4		
436	0,97	1,000	0,96	0,99	0,97	0,96	0,49	0,012
405	0,97	1,00	0,92	0,98	0,99	0,94	0,380	0,314
366	0,95	0,98	0,83	0,86	0,86	0,70	0,059	0,73
334	0,64	0,75	0,26	0,29	0,17	0,09	—	0,408
313	0,035	0,113	—	—	—	—	—	0,047
303	—	—	—	—	—	—	—	—

Durchlässigkeitsfaktoren der Pt-Schichten

λ ($\mu\mu$)	436	405	366	334	313	303	297
1	0,45	0,47	0,47	0,49	0,49	0,53	0,51
2	0,157	0,163	0,173	0,168	0,176	0,182	0,181

λ ($\mu\mu$)	289	280	275	270	265	254	248
1	0,53	0,53	0,52	0,52	0,54	0,55	0,55
2	0,187	0,186	—	—	0,182	0,183	0,178

Die untersuchten Gläser zeigen alle den charakteristischen Verlauf der Absorption. Im Sichtbaren sind alle Gläser gut durchlässig bis auf die beiden letzten T. 188 und F. 3653, die ausgesprochene Farbgläser darstellen.

Aus den vorliegenden Zahlenwerten läßt sich zunächst erkennen, daß die Gruppe der Flintgläser, wie schon aus früheren Untersuchungen[1]) bekannt ist, im allgemeinen ultraviolettes Licht stärker absorbiert als die Gruppe der Krongläser. Innerhalb jeder Gruppe selbst wieder findet man, daß, ausgehend von den gering brechenden Krongläsern bis zu Schwerst-Kron, die Durchlässigkeit im Ultravioletten geringer wird. Das gleiche gilt für die Flintgläser. Daher kommt es selbstverständlich vor, daß z. B. Schwer- und Schwerst-Kron eine geringere Durchlässigkeit besitzt als die leichten Flintgläser.

Was die Durchlässigkeiten der Platinschichten anbetrifft, so ist festzustellen, daß mit abnehmender Wellenlänge der Faktor D nur gering ansteigt, so daß praktisch die Platinschichten für das untersuchte Gebiet nahezu neutral sind, was für die Verwendung von Platinfiltern in der Ultraviolettphotometrie von Bedeutung ist.

Zusammenfassung

1. Die Hansensche Stufenblendenanordnung wurde mit einem Spektrographen in Verbindung gebracht. Die einwandfreie Arbeit mit dieser Anordnung fordert die Vignettierungsfreiheit der Apparatur, wofür rechnerisch die Bedingungen aufgestellt wurden.

2. Diese Stufenblendenanordnung, die sich auch zur quantitativen Intensitätsmessung von Spektrallinien eignet, wurde

1) Krüss, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1903, S. 197 u. 229.

zur quantitativen Ermittelung der Absorption im sichtbaren und ultravioletten Licht benutzt. Mit ihrer Hilfe läßt sich mit zwei Aufnahmen der Verlauf der Absorption im ganzen Spektrum messen.

8. Es wurden die Durchlässigkeitsfaktoren für 17 Gläser der Firma Schott & Gen. und für zwei Platinschichten gemessen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Försterling im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Försterling für die Anregung zu dieser Arbeit herzlich zu danken. Ebenso herzlich danke ich auch Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. M. Wien und Hrn. Prof. Dr. Joos für das dauernde fördernde Interesse, das sie dem Fortgang dieser Arbeit entgegengebracht haben. Hrn. Dr. Hansen bin ich für mannigfache Ratschläge und der Firma C. Zeiss für die Bereitwilligkeit, mit der die für die vorliegenden Untersuchungen benötigten Apparate zur Verfügung gestellt wurden, zu Dank verpflichtet.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, Aug. 1926.

(Eingegangen 2. August 1926)

4. *Über entoptische Ringsysteme;* *von E. Waetzmann*

§ 1. Bei passender Wahl der Beleuchtung des eigenen Auges werden bekanntlich als Schattenbilder zahlreiche Körperchen sichtbar, die sich im Auge selbst befinden. Außerdem treten sekundäre Phänomene, nämlich Beugungserscheinungen auf. Diese entoptischen Bilder sind schon vielfach beschrieben worden, so daß es an dieser Stelle zu weit führen würde, auf die Literatur einzugehen. Bei der verwirrenden Fülle und Mannigfaltigkeit der Erscheinungen ist es nicht wunderbar, daß die Beschreibungen der einzelnen Beobachter oft nur schwer miteinander in Einklang zu bringen sind, zumal es sich ja um rein subjektive Beobachtungen handelt. Deshalb ist es vielleicht nicht überflüssig, wenn im folgenden eine Beugungserscheinung beschrieben wird, die ich an meinen Augen jederzeit mit großer Präzision und Leichtigkeit reproduzieren kann, und die von einigen anderen Beobachtern an ihren Augen kontrolliert wurde. Gewiß sind die entoptischen Erscheinungen in manchen Beziehungen (auch abgesehen von pathologisch bedingten Wahrnehmungen) von Auge zu Auge sehr verschieden; auf der anderen Seite ist aber zu betonen, daß zahlreiche, namentlich in physikalischer Beziehung, interessante Phänomene von jedem Beobachter wiedergefunden werden, vorausgesetzt, daß er sich die nötige Übung im Beobachten angeeignet hat.

§ 2. Beim „Blinzeln" gegen die Sonne, bzw. etwas seitlich an der Sonne vorbei, sehe ich eine größere Zahl von Systemen konzentrischer Ringe, gruppiert um eine ziemlich genau kreisförmige Scheibe. Die meisten Systeme ähneln in ihrem Aussehen durchaus dem Ringsystem an einem Newtonschen Farbenglas. Bei einigen Systemen ist die mittlere Kreisscheibe dunkel, bei anderen befindet sich in ihrer Mitte ein heller Fleck. Erst nach längerer Übung gelang es, die einzelnen Systeme mühelos wiederzufinden und zu fixieren. Bei Bewegungen des Kopfes bewegen sie sich mit, bei Bewegungen des Augapfels

bleiben sie fast genau an ihrer Stelle im Raume. Da die Anordnung der Systeme von Auge zu Auge sehr verschieden ist, und da mein rechtes Auge sehr viel mehr und verwickelter angeordnete Systeme zeigt als das linke, ist in Fig. 1 eine schematische Darstellung der Lage der auffallendsten Ringsysteme in meinem linken Auge gegeben (gesehen vom Selbstbeobachter aus). Das System α ist in Fig. 2 vergrößert dargestellt. Der mittlere helle Fleck und die folgenden 5 Ringe in α sind auch unter ungünstigeren Versuchsbedingungen zu sehen, während die darauffolgenden Ringe (bis zu 6), die immer enger werden, nur bei günstiger Beleuchtung deutlich hervortreten. Im System δ ist die mittlere Kreisscheibe dunkel und ein wenig kleiner als der

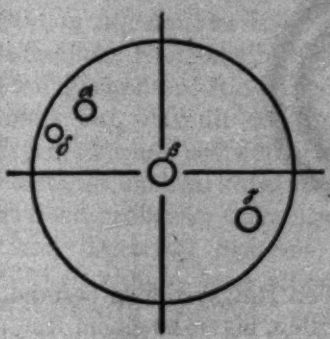


Fig. 1

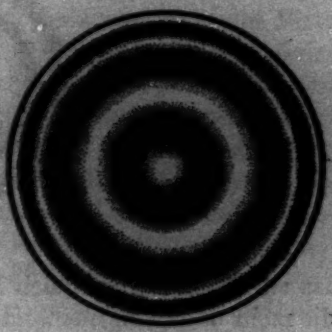


Fig. 2

helle Fleck und der erste dunkle Ring von α zusammengenommen; dann folgt ein breiter heller Ring, dann noch einige dunkle und helle Ringe, aber weniger als in α. System β zeigt einen großen hellen Fleck in der Mitte, ähnelt aber sonst mehr δ als α. In γ folgt auf einen dunklen Fleck ein auffallend breiter heller Ring, dann mehrere feinere helle und dunkle Ringe.

Zur Beobachtung fixiert man zunächst die Lichtquelle bei so weit geschlossenen Augenlidern, daß die Lichtquelle in ein (senkrechtes) Lichtband mit einzelnen Längsstreifen auseinandergezogen wird, und wendet dann den Kopf um 5—10° zur Seite. Systeme in der Mitte und an den äußersten Rändern des Gesichtsfeldes sind besonders schwer zu beobachten. Bei den mittleren Systemen stört leicht die Lichtquelle; bei Randsystemen kommt es vor, daß sie bei schwächerer Beleuchtung gut zu sehen sind, bei intensiverer, mit der sich die Pupille ver-

engt, aber von dem Rande der Iris ganz oder teilweise verdeckt werden. Zuweilen werden sie dann noch im (am Rande der Iris) abgebeugten Lichte gesehen.

Unter den zahlreichen, scharf ausgeprägten Ringsystemen meines rechten Auges befindet sich eins, das gewisse charakteristische Abweichungen von den meisten anderen Systemen zeigt. Auf den hellen Mittelfleck und den ersten dunklen Ring folgt hier ein heller Ring von besonderer Breite, wie es in Fig. 3 schematisch dargestellt ist; dann folgen eine Anzahl schmalerer Ringe. Nicht uninteressant ist es vielleicht, daß mehrere Wochen hindurch ein sich ständig änderndes System beobachtet wurde,

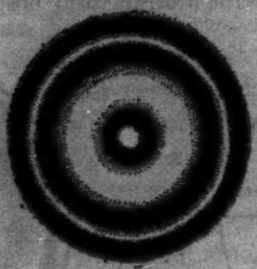


Fig. 3

das zunächst aus zwei sich berührenden Ringsystemen bestand, die mehr und mehr ineinander übergriffen, bis sie zu einem Ringsystem verschmolzen waren, dessen mittlerer dunkler Fleck allerdings gut merkliche Abweichungen von der Kreisform zeigt. Doch das nur nebenbei.

§ 3. An der Sonne ist die Erscheinung besonders schön zu beobachten, event. durch eine dunkle Brille hindurch. Man erhält hierbei in jedem System zahlreiche Ringe von großer Schärfe, und auch ihre Winkelgröße läßt sich bequem messen. Allerdings wirkt übermäßige Helligkeit der Lichtquelle leicht störend, namentlich solange man noch nicht genügend Übung im Beobachten besitzt; auf der anderen Seite darf die Helligkeit nicht zu gering sein. Eine Kerze in 1 m Entfernung einerseits, eine Kohlebogenlampe in einigen Metern Entfernung andererseits stellen die Extremwerte der benutzten künstlichen Lichtquellen dar. Ein Gasglühstrumpf in wenigen Metern Entfernung gibt besonders angenehme Beobachtungsverhältnisse, auch für die Messung der Winkelgröße. Der Sehwinkel für den zweiten dunklen Ring des Systems α (äußerer Rand) wurde hierbei zu

1,5—1,6° bestimmt. Die übrigen Systeme sind von ähnlicher Größe.

§ 4. Die beschriebenen Ringsysteme dürfen nicht verwechselt werden mit anderen Ringsystemen, die im Auge entstehen können. Da sind zunächst die verschiedenartigsten, sehr schönen Systeme, die durch feine, auf der Oberfläche der Hornhaut befindliche Tröpfchen hervorgerufen werden. Sie sind schon an ihrer Beweglichkeit und Unbeständigkeit — jeder Lidschlag verändert die Konstellation — leicht zu erkennen. Ferner treten, zur Klasse der mouches volantes gehörend, sehr fein gestochene Ringsysteme verschiedener Größe auf, die den feingezeichneten Ringsystemen an einer dickeren Lummerplatte sehr ähneln. Übrigens habe ich bisher niemals ein derartiges System mit dunkler Mitte beobachtet, stets war die in der Mitte befindliche Kreisscheibe hell. Bei gleichzeitiger Beobachtung der eben genannten Ringsysteme und der oben besprochenen fällt sofort auf, daß die drei Systemarten in verschiedenen Ebenen liegen. Ferner beobachtete ich in einigen Fällen sowohl an der Sonne, als auch an künstlichen Lichtquellen Ringsysteme (mit bedeutend größerem Öffnungswinkel) um die Lichtquelle als Zentrum. Derartige Systeme, die den Beugungsringen an Nebelteilchen ähneln, sind schon in der Physiologischen Optik von Helmholtz erwähnt, und scheinen namentlich in pathologischen Fällen sehr deutlich zu werden. Endlich sind Beugungsringe an der Pupille bzw. am Rande der Iris zu erwähnen.

Die hier zur Diskussion stehenden Ringsysteme unterscheiden sich von den eben genannten teils durch ihre Größe, teils durch ihre Lage relativ zur Lichtquelle, teils dadurch, daß sie bei einer Bewegung des Augapfels ihre Lage im Raume beibehalten. Bei der bisher besprochenen Beobachtungsart gehört freilich eine gewisse Übung dazu, daß die Systeme bei Bewegung des Augapfels nicht überhaupt verschwinden. Ihre feste Lage besagt, daß sie von Körperchen (Kreisscheiben, Kugeln oder Ringen) herrühren, die in der Pupillenebene liegen.

§ 5. Die Untersuchung des Auges mit den üblichen entoptischen Methoden ergab nun ein Miniaturbild, in welchem fast sämtliche beobachteten Systeme in genau der gleichen Konstellation, wie sie vorher aufgezeichnet waren, wiedergefunden wurden, wenn auch längst nicht in der Schönheit und mit so vielen Ringen, wie beim Blinzeln gegen die Sonne oder eine andere

geeignete Lichtquelle. Beobachtet man mit Hilfe des Spiegelbildes einer Lichtquelle an einer fein polierten, kleinen Kugel, so stören übrigens bei heller Lichtquelle die prächtigen Farbenerscheinungen, die von der Oberfläche der Kugel herrühren, recht erheblich. In dem von dem Rande der Iris begrenzten entoptischen Bilde lagen sämtliche Systeme relativ zum Rande fest. System δ konnte hierbei nicht mit Sicherheit gefunden werden. Besonders deutlich trat auch bei dieser Beobachtungsart System α hervor, das übrigens schon vor zwei Jahren als das schönste und am schärfsten gezeichnete des linken Auges beim Blinzeln gegen die Sonne auffiel. Das Zustandekommen der Erscheinung beim „Blinzeln" gegen eine Lichtquelle beruht, wie aus dem Vorgesagten ohne weiteres zu ersehen sein dürfte, darauf, daß hierbei das auffallende Lichtbündel durch die Wimpern usw. in eine Reihe feinster Lichtbündel zerlegt wird, deren eines nun Schattenbilder mit Beugungsringen von den in der Pupillenebene liegenden Körperchen gibt.

§ 6. Es ist zunächst sehr auffallend, daß solche (auf der Oberfläche der Linse liegenden) Teilchen so gut kugel-, kreis- oder ringförmig sein sollen, daß sie als Beugungsbilder Ringsysteme von der beschriebenen Güte geben. An Beugungssystemen, die von irgendwelchen Struktureigenschaften oder eingelagerten Körperchen zwischen Pupillarebene und Retina herrühren, habe ich (abgesehen von der oben erwähnten, zu den mouches volantes gehörenden Gruppe) niemals ähnlich gut ausgebildete Ringsysteme beobachten können. Zum Teil mag das damit zusammenhängen, daß die Körperchen, die nicht in der Pupillenebene liegen, mehr oder weniger ausgeprägte Parallaxe zeigen. Ein Versuch, die die Systeme α, β und γ verursachenden Körperchen auch objektiv, durch einen Außenbeobachter[1]) feststellen zu lassen, brachte keinen Erfolg, obwohl nach Erweiterung der Pupille durch Eserin das System α, das bei normaler Pupille dicht am Rande derselben liegt, jetzt etwa in der Mitte des Pupillenradius, also an gut zugänglicher Stelle lag. Nebenbei bemerkt konnte an der Lage von α relativ zum Pupillenrand die allmähliche Rückbildung der Pupillengröße auf ihren normalen Wert mit großer Genauigkeit verfolgt werden.

1) Der Direktor der hiesigen Augenklinik, Hr. Prof. Bielschowsky, hatte die Liebenswürdigkeit, diese Untersuchung vorzunehmen.

Die Hinzuziehung einiger Kontrollbeobachter (unter anderen der Herren J. Friese und P. Hahn) ergab nun, daß diese in ihren Augen genau gleichartige Ringsysteme von fast gleicher Winkelgröße fanden. Es ist nicht überflüssig, zu bemerken, daß sämtliche Mitbeobachter zunächst gar nichts sahen, dann nur helle oder dunkle Flecken mit höchstens 1—2 Ringen, und erst nach längerer Beobachtungszeit fähig wurden, ganze Ringsysteme zu erkennen und sie messend zu verfolgen. Da es sich um eine subjektive optische Erscheinung handelt, ist die gleichzeitige Beobachtung durch mehrere Personen besonders wichtig. Deshalb schien es mir nicht überflüssig, hier eine kurze Beschreibung zu geben.

Breslau, Physikal. Institut d. Universität, Oktober 1926.

(Eingegangen 15. Oktober 1926)

5. *Graphische Darstellungen zur Kinematik des Starkeffekts;*

von Eberhard Buchwald

Im folgenden wird der atomare Bewegungsvorgang beim Starkeffekt des Wasserstoffs in einigen graphischen Darstellungen erläutert, die über die üblichen schematischen Figuren hinausgehend die Längen- und Lagenverhältnisse „richtig" wiedergeben. Sie sollen gleichzeitig der Anschauung den Übergang zwischen der Epstein-Schwarzschildschen Behandlungsweise einerseits und der Bohrschen anderseits erleichtern.[1])

1. Mit Epstein führen wir in einer Ebene, die den Kern und die durch ihn als Nullpunkt in Richtung des äußern Feldes gelegte z-Achse enthält (Meridianebene), parabolische Koordinaten ξ und η durch die Gleichungen

$$\frac{\varrho^2}{\xi} + 2z = \xi,$$

$$\frac{\varrho^2}{\eta} - 2z = \eta$$

ein, wo ϱ den Abstand von der z-Achse bedeutet, und beschreiben die Bewegung des Elektrons so: es läuft in der Meridianebene innerhalb eines Vierecks aus Parabelbögen um; die Meridianebene aber dreht sich gleichzeitig um die z-Achse (Drehwinkel φ). Wir beschäftigen uns zuerst mit der Bewegung in der Meridianebene.

ξ und η lassen sich als Funktionen der Winkelvariabeln

$$w_1 = \frac{\partial S}{\partial I_1}, \qquad w_2 = \frac{\partial S}{\partial I_2}$$

(S die Wirkungsfunktion, $I_1 = \oint \frac{\partial S}{\partial \xi} d\xi$ und $I_2 = \oint \frac{\partial S}{\partial \eta} d\eta$

1) Die theoretischen Grundlagen siehe etwa in Sommerfelds Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 356ff., 377ff., 818ff., oder bei M. Born, Vorlesungen über Atommechanik I, Berlin 1925, S. 242ff.

die zu ξ und η gehörigen Phasenintegrale) in eine doppelte Fourierreihe entwickeln[1]), die für ξ geschrieben werden möge:

$$\xi = \sum_{\tau_1}^{-\infty \ldots +\infty} \sum_{\tau_2}^{-\infty \ldots +\infty} A_{\tau_1 \tau_2} e^{2\pi i (\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2)}$$

mit

$$A_{\tau_1 \tau_2} = \int_0^1 \int_0^1 \xi e^{-2\pi i (\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2)} dw_1 dw_2 .$$

Zur Berechnung der $A_{\tau_1 \tau_2}$ wenden wir das gleiche Verfahren an, das Kramers a. a. O. zur Fourierdarstellung der kartesischen Koordinaten benützt: führen wir statt ξ und η zwei neue Variable ψ und χ durch

$$\xi = \varkappa (2 I_1 + I_3) I + 2 \varkappa I^2 \sigma_1 \cos \psi ,$$
$$\eta = \varkappa (2 I_2 + I_3) I + 2 \varkappa I^2 \sigma_2 \cos \chi$$

ein, wo

$\varkappa = \frac{1}{4\pi^2 e^2 m}$ (e und m Ladung und Masse des Elektrons)

$$I_3 = \oint \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi ,$$
$$I = I_1 + I_2 + I_3 ,$$
$$\sigma_1 = \frac{1}{I} \sqrt{I_1 (I_1 + I_3)} ,$$
$$\sigma_2 = \frac{1}{I} \sqrt{I_2 (I_2 + I_3)}$$

ist, so läßt sich zeigen, daß

$$2\pi w_1 = \sigma_1 \sin \psi + \sigma_2 \sin \chi + \psi + \pi ,$$
$$2\pi w_2 = \sigma_1 \sin \psi + \sigma_2 \sin \chi + \chi + \pi$$

werden und daß die $A_{\tau_1 \tau_2}$ schließlich die Form annehmen

$$A_{\tau_1 \tau_2} = \frac{2 \varkappa I^2 (-1)^\tau}{4\pi^2}$$
$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sigma_1 \cos \psi (1 + \sigma_1 \cos \psi + \sigma_2 \cos \chi) e^{-i\tau_1 \psi - i\tau\sigma_1 \sin \psi - i\tau_2 \chi - i\tau\sigma_2 \sin \chi} d\psi d\chi$$

mit

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 .$$

---

1) H. A. Kramers, Diss. Kopenhagen 1919, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 8. Raekke III, 287, 1919. S. 304.

Die Integration ergibt im allgemeinen Falle

$$A_{\tau_1\tau_2} = \frac{\varkappa I^2 \sigma_1}{\tau} J_{\tau_2}(\tau\sigma_2)\{J_{\tau_1+1}(\tau\sigma_1) - J_{\tau_1-1}(\tau\sigma_1)\};$$

die J sind Besselsche Funktionen von den durch die Indices gekennzeichneten Ordnungen und den in den runden Klammern angegebenen Argumenten. Insbesondere wird für $\tau = 0$ gefunden, je nachdem dieses durch $\tau_1 = \tau_2 = 0$ oder durch $\tau_1 = \pm 1$, $\tau_2 = \mp 1$ oder durch $\tau_1 = \pm m$, $\tau_2 = \mp m$ ($m \neq 0$ und $\neq 1$) zustande kommt,

$$A_{0\,0} = \varkappa[(I + I_1)(I_1 + I_2) + II_1],$$

$$A_{+1\,-1} = A_{-1\,+1} = \frac{\varkappa I^2 \sigma_1 \sigma_2}{2},$$

$$A_{+m\,-m} = A_{-m\,+m} = 0.$$

Die Reihe für ξ hat demnach die Form

$$\xi = \varkappa[(I + I_1)(I_1 + I_2) + II_1] + \frac{\varkappa I^2 \sigma_1 \sigma_2}{2}\left(e^{2\pi i(w_1 - w_2)} + e^{-2\pi i(w_1 - w_2)}\right)$$

$$- \varkappa I^2 \sigma_1 \sum_{\tau_1}^{-\infty \ldots +\infty} \sum_{\tau_2}^{-\infty \ldots +\infty} \frac{1}{\tau} J_{\tau_2}(\tau\sigma_2)\{J_{\tau_1-1}(\tau\sigma_1)$$

$$- J_{\tau_1+1}(\tau\sigma_1)\}\, e^{2\pi i(\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2)};$$

in der Summe sind diejenigen Kombinationen τ_1, τ_2 fortzulassen, die $\tau = 0$ ergeben.

Wir gestalten diesen Ausdruck noch in dreierlei Weise um: erstens ersetzen wir die Winkelvariabeln w_1, w_2 durch die Umlaufzahlen ω_1, ω_2 gemäß

$$w_1 = \omega_1 t,$$
$$w_2 = \omega_2 t.$$

Zweitens berücksichtigen wir, daß in zulässiger Annäherung

$$\omega_1 = \omega + \omega_F,$$
$$\omega_2 = \omega - \omega_F$$

ist mit ω als der Umlaufzahl des Elektrons in seiner Keplerellipse und ω_F als einer zweiten gegen ω kleinen Grundschwingungszahl, die durch das elektrische Feld hereinkommt und ihm proportional ist. Es wird hiernach

$$\tau_1 \omega_1 + \tau_2 \omega_2 = (\tau_1 + \tau_2)\omega + (\tau_1 - \tau_2)\omega_F,$$
$$= \tau\omega + \sigma\omega_F$$

mit $\tau + \sigma = 2\tau_2$ *geradz*ahlig.

Drittens fassen wir jeweils das Glied $+\tau$, $\pm\sigma$ mit dem Gliede $-\tau$, $\mp\sigma$ zusammen, da beide denselben Koeffizienten haben.

Nach alledem nimmt ξ endgültig die Form an

$$(1)\quad \begin{cases} \xi = \varkappa[(I+I_1)(I_1+I_2)+II_1] + \varkappa I^2\sigma_1\sigma_2\cos 2\pi\cdot 2\omega_F t \\ \quad - 2\varkappa I^2\sigma_1 \sum_{\tau}^{1\ldots\infty} \sum_{\sigma}^{-\infty\ldots+\infty} \frac{1}{\tau} J_{\frac{\tau-\sigma}{2}}(\tau\sigma_2)\{J_{\frac{\tau+\sigma-2}{2}}(\tau\sigma_1) \\ \quad - J_{\frac{\tau+\sigma+2}{2}}(\tau\sigma_1)\}\cos 2\pi(\tau\omega+\sigma\omega_F)t. \\ \qquad\qquad \tau+\sigma \text{ geradzahlig} \end{cases}$$

Entsprechend wird

$$\eta = \varkappa[(I+I_2)(I_2+I_3)+II_2] + \varkappa I^2\sigma_1\sigma_2\cos 2\pi\cdot 2\omega_F t$$
$$- 2\varkappa I^2\sigma_2 \sum_{\tau}^{1\ldots\infty} \sum_{\sigma}^{-\infty\ldots+\infty} \frac{1}{\tau} J_{\frac{\tau+\sigma}{2}}(\tau\sigma_1)\{J_{\frac{\tau-\sigma-2}{2}}(\tau\sigma_2)$$
$$- J_{\frac{\tau-\sigma+2}{2}}(\tau\sigma_2)\}\cos 2\pi(\tau\omega+\sigma\omega_F)t.$$
$$\tau+\sigma \text{ geradzahlig.}$$

2. Wir legen der Berechnung und Zeichnung den Spezialfall zugrunde, daß in

$$I_1 = n_1 h, \qquad I_2 = n_2 h$$

die parabolischen Quantenzahlen die Werte

$$n_1 = 2, \qquad n_2 = 1$$

und daß in

$$I_3 = n_3 h$$

die azimutale den Wert

$$n_3 = 1$$

habe, behandeln also eine vierquantige Bahn ($n = n_1+n_2+n_3 = 4$). Das Parabelviereck, das dann in der Meridianebene die Bewegung begrenzt, wird nach Sommerfeld a. a. O. S. 823 oder direkter nach Kramers, a. a. O. S. 302 Gleichung 47 (wo die beiden Radikanden Null zu setzen sind), durch die vier Parabeln

$$\left.\begin{matrix}\xi_{\max}\\ \xi_{\min}\end{matrix}\right\} = \frac{a}{n}\left(\sqrt{n_1} \pm \sqrt{n_1+n_3}\right)^2,$$

$$\left.\begin{matrix}\eta_{\max}\\ \eta_{\min}\end{matrix}\right\} = \frac{a}{n}\left(\sqrt{n_2} \pm \sqrt{n_2+n_3}\right)^2$$

gebildet. $a = \varkappa l^2$ ist die halbe große Achse der Bahnellipse. Setzen wir sie zur Erzielung bequemer Zahlenwerte gleich 10 cm — sie behält bei allen Veränderungen der Bahnellipse (angenähert) den gleichen Wert — so wird

$\xi_{max} = 24{,}75$, $\xi_{min} = 0{,}25$, $\eta_{max} = 14{,}57$, $\eta_{min} = 0{,}43$.

(Fig. 1. Der Kern K liegt im Brennpunkte der Parabeln.)

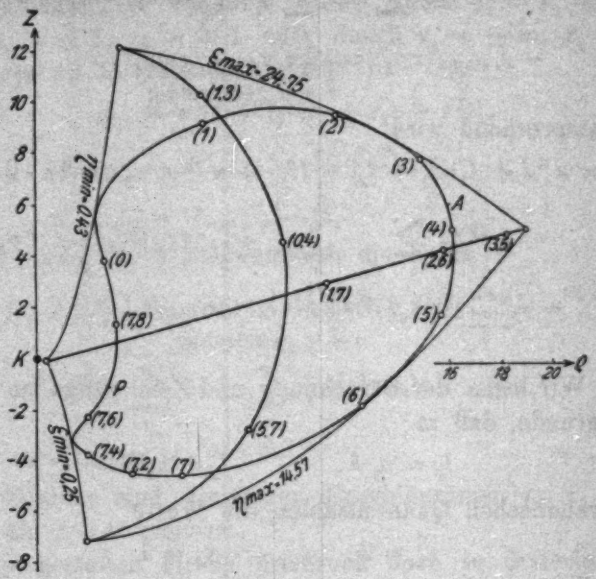


Fig. 1

ω ist in unserm Falle etwa 10^{14}, ω_F selbst bei einem Felde von 100000 Volt/cm nur $8 \cdot 10^{8}$[1]). Somit sorgt in den Fourierreihen (1) der Summand $2\pi\sigma\omega_F t$ im Argumente des Cosinus bei den praktisch in Frage kommenden mäßigen σ-Werten lediglich für eine langsame Änderung des durch den Summanden $2\pi\tau\omega t$ bedingten raschen Umlaufs. $2\pi\omega_F t$ kann für die Dauer eines solchen Umlaufs, das ist für die Zeit $1/\omega$, als Konstante behandelt werden. Im Laufe längerer Zeit ändert sich diese „Konstante", und damit ändert sich die Bahnform in der Meridianebene.

---

1) Vgl. etwa E. Buchwald, Das Korrespondenzprinzip, Braunschweig 1923, S. 5 und 82. Auf S. 82 steht versehentlich dafür 10^{15}.

Der Ausgangspunkt sei die Zeit $t = 0$. Dann ist $2\pi\omega_F t = 0$, und die doppelten Fourierreihen (1) lassen sich nach dem Additionstheorem der Besselschen Funktionen[1]) zu einfachen zusammenziehen:

$$\xi = \varkappa[(I + I_1)(I_1 + I_2) + II_1] + \varkappa I^2\sigma_1\sigma_2$$
$$- 2\varkappa I^2\sigma_1 \sum_{\tau}^{1..\infty} \frac{1}{\tau}\{J_{\tau-1}(\tau\overline{\sigma_1 + \sigma_2}) - J_{\tau+1}(\tau\overline{\sigma_1 + \sigma_2})\}\cos 2\pi\tau\omega t,$$

$$\eta = \varkappa[(I + I_2)(I_2 + I_3) + II_2] + \varkappa I^2\sigma_1\sigma_2$$
$$- 2\varkappa I^2\sigma_2 \sum_{\tau}^{1..\infty} \frac{1}{\tau}\{J_{\tau-1}(\tau\overline{\sigma_1 + \sigma_2}) - J_{\tau+1}(\tau\overline{\sigma_1 + \sigma_2})\}\cos 2\pi\tau\omega t.$$

Die Berechnung unter Ausnützung aller bei Jahnke-Emde angegebenen Ordnungen[2]) liefert als Bahn die Links-Rechts-Diagonale im Parabelviereck: bei $t = 0$ liegt das Elektron im linken Eckpunkte in größter Kernnähe (Fig. 1), nach einer halben Schwingung, zur Zeit $t = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\omega}$, im rechten Eckpunkt in Kernferne. Die Zwischenpunkte (1.7), (2.6), (3.5) werden beim Gang nach rechts nach $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$ Schwingungsdauer und wiederum beim Rückweg nach $\frac{1}{8}$, $\frac{6}{8}$, $\frac{5}{8}$ Schwingungsdauer erreicht. Da die gleiche Reihe in ξ wie in η auftritt, besteht zwischen ξ und η eine lineare Beziehung, die bei unsern Zahlenwerten

$$\xi = 1{,}733\,\eta - 0{,}5$$

lautet.

3. Nach dem Verlauf zahlreicher Schwingungen ω ist die Zeit auf $\frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\omega_F}$ angewachsen, $2\pi\omega_F t = \frac{\pi}{4}$ geworden. Der Bahnverlauf in der Meridianebene, zu dem nunmehr die Diagonalbahn gediehen ist, wird aus den doppelten Fourierreihen (1) entnommen. Unter Berücksichtigung vieler Partialschwingungen (denn die Reihen konvergieren schlecht) berechnen sich für einen Zeitpunkt $t' = 0$, der von $t = 0$ um

---

1) Siehe z. B. P. Schafheitlin, Die Theorie der Besselschen Funktionen, Leipzig u. Berlin 1908, S. 79ff.

2) Bei den Rechnungen und einem Teile der Figuren hat mich cand. phys. Ernst Müller in dankenswerter Weise unterstützt.

ein ganzzahliges Vielfaches von $1/\omega$ abliegt, und für sieben weitere Zeitpunkte, die in Abständen von einer Achtelschwingungsdauer aufeinander folgen, die Koordinatenwerte

$$\begin{aligned}
t' = 0 \quad &: \xi = 8{,}71 \quad \eta = 0{,}78, \\
t' = \tfrac{1}{8}\tfrac{1}{\omega} \quad &: \xi = 20{,}36 \quad \eta = 2{,}05, \\
t' = \tfrac{2}{8}\tfrac{1}{\omega} \quad &: \xi = 24{,}38 \quad \eta = 5{,}51, \\
t' = \tfrac{3}{8}\tfrac{1}{\omega} \quad &: \xi = 24{,}46 \quad \eta = 9{,}01, \\
t' = \tfrac{4}{8}\tfrac{1}{\omega} \quad &: \xi = 21{,}92 \quad \eta = 11{,}83, \\
t' = \tfrac{5}{8}\tfrac{1}{\omega} \quad &: \xi = 17{,}53 \quad \eta = 14{,}01, \\
t' = \tfrac{6}{8}\tfrac{1}{\omega} \quad &: \xi = 10{,}98 \quad \eta = 14{,}49, \\
t' = \tfrac{7}{8}\tfrac{1}{\omega} \quad &: \xi = 2{,}69 \quad \eta = 11{,}76.
\end{aligned}$$

Diese Punkte sind in Fig. 1 als (0), (1), (2) ... (7) eingetragen, (zweckmäßigerweise nach vorheriger Umrechnung der parabolischen Koordinaten in kartesische gemäß $z = \frac{\xi - \eta}{2}$ und $\varrho = \sqrt{\xi\,\eta}$), und liefern eine Kurve von palettenförmiger Gestalt. Das am schnellsten durchlaufene Intervall (7)→(0) mit seiner charakteristischen Einbuchtung ist nochmals durch vier zeitlich äquidistante Punkte (7,2) bis (7,8) unterteilt. Zwischen (7,6) und (7,8) liegt der kernnächste Punkt P, draußen zwischen (3) und (4) der kernfernste A.

4. Wir gehen nochmals um die gleiche relativ große Zeitspanne $\frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\omega_F}$ weiter, die zwischen der ersten Diagonale und der „Palette" lag. Dann ist t auf $\frac{2}{8} \cdot \frac{1}{\omega_F}$, $2\pi\,\omega_F t$ auf $\frac{\pi}{2}$ angewachsen, und die doppelten Fourierreihen werden nach dem Additionstheorem der Besselschen Funktionen wieder zu einfachen, deren Koeffizienten diesmal Funktionen des Arguments $\tau(\sigma_1 - \sigma_2)$ sind. Wieder tritt in ξ und η die gleiche Reihe auf; wieder besteht also zwischen beiden eine lineare Beziehung, in diesem Falle

$$\xi = 25{,}50 - 1{,}733\,\eta.$$

Das Elektron pendelt jetzt in der „zweiten" Diagonale zwischen dem oberen und unteren Eckpunkt, die kernfernster und kernnächster Punkt sind, und befindet sich nach Verlauf von je ein achtel Schwingungsdauer in den in Fig. 1 angedeuteten Punkten, deren Bezeichnung denen in der ersten Diagonale entspricht. Bei Schwingungsbeginn, d. h. bei t gleich einem ganzzahligen Vielfachen von $1/\omega$, liegt es in einem mittleren Punkte (0.4).

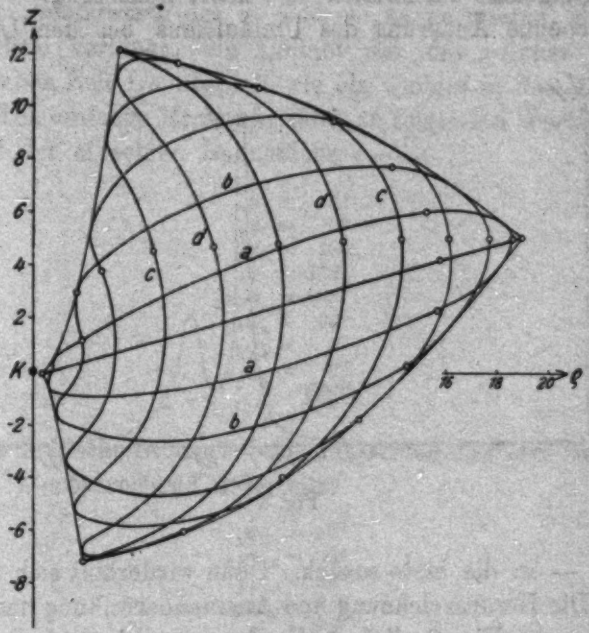


Fig. 2

5. Um den allmählichen Übergang von erster Diagonale ($t = 0$) über Palette $\left(t = \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\omega_F}\right)$ zur zweiten Diagonale $\left(t = \frac{2}{8} \cdot \frac{1}{\omega_F}\right)$ zu zeigen, sind in Fig. 2 außer diesen drei Kurvenzügen noch vier Zwischenformen eingezeichnet, die sich den genannten in gleichen Zeitintervallen einfügen und wiederum die typische Einbuchtung in Kernnähe zeigen: a und b werden bei $t = \frac{1}{24}\frac{1}{\omega_F}$ und $t = \frac{2}{24} \cdot \frac{1}{\omega_F}$ durchlaufen, c und d bei

$t = \frac{4}{24} \cdot \frac{1}{\omega_r}$ und $t = \frac{5}{24} \cdot \frac{1}{\omega_r}$. In diesen Kurven sind zur Kennzeichnung des zeitlichen Verlaufs die in Abständen von einer Viertelschwingungsdauer erreichten Punkte hervorgehoben.

Im Verlauf der „langen" Zeit $\frac{1}{2\omega_r}\left(\frac{1}{16} 10^{-10}\right.$ Sekunden gegenüber $\frac{1}{\omega} = 10^{-14}$ für den Umlauf im Parabelviereck$\left.\right)$ entwickelt sich also die Bahnform etwa rechtsläufig aus der ersten Diagonale zur zweiten und kehrt linksläufig — vgl. die entsprechende Änderung des Umlaufsinns bei den Lissajous-

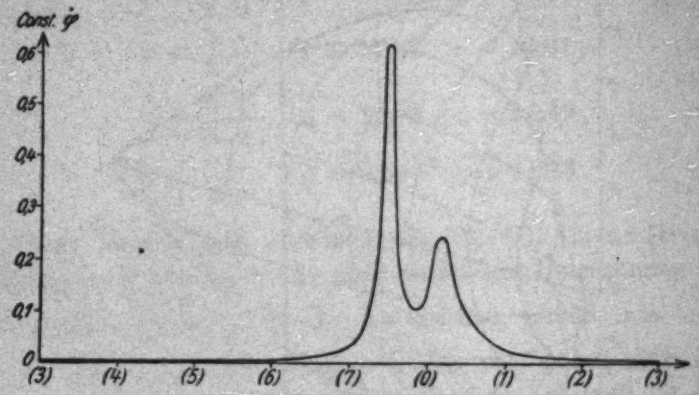


Fig. 3

figuren — in die erste zurück. Dann wiederholt sich der Vorgang. Die Herauszeichnung und Aneinanderreihung der Einzelformen von Fig. 2 liefert in Anschütz' stroboskopischer Trommel ein anziehendes Bild der zeitlichen Änderungen innerhalb der Meridianebene.

6. Der *räumliche* Verlauf der Elektronenbahn, die Umschlingung des Kerns in einen angenäherten Keplerellipse, ergibt sich dadurch, daß die Meridianebene von Fig. 1 oder 2, während das Elektron in ihr eine der gezeichneten Kurven durchläuft, mit einer Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ um die z-Achse rotiert. Nach der Theorie ist $\dot{\varphi}$ umgekehrt proportional dem Produkte $\xi\eta$. Wir entnehmen, an die Palette der Nr. 3 anknüpfend, aus Fig. 1 die Werte von $1/\xi\eta$ und kommen so zu Fig. 3. Darnach ist die relative Winkelgeschwindigkeit klein

in dem großen Bahnbereich zwischen Punkt (1) und (7) mit einem flachen Minimum bei (4). Im Bereiche (7)→(0)→(1) aber erreicht sie beim Durchgang durch zwei Maxima erhebliche Werte. Durch graphische Integration bilden wir hieraus die zeitlichen Mittelwerte des relativen $\dot{\varphi}$ für die einzelnen Strecken (0)→(1), ... (7)→(0); das sind wegen der zeitlichen Äquidistanz dieser Punkte auch die relativen Werte des Winkels φ, um den sich die Meridianebene dreht, während (0)→(1) ... durchlaufen wird.

Die *Absolut*werte des φ sind so zu normieren, daß, wie die Theorie verlangt, ein Umlauf um die z-Achse sich in der gleichen Zeit $1/\omega$ abspielt wie ein Umlauf in der Meridianebene. Die einfache Rechnung führt zu folgenden Werten ${}_i\varphi_{i+1}$: während der einzelnen Bahnstücke $i \to i+1$

$$
\begin{aligned}
{}_4\varphi_5 &= 4^\circ \\
{}_5\varphi_6 &= 5^\circ \\
{}_6\varphi_7 &= 18^\circ \\
{}_7\varphi_0 &= 202^\circ \\
{}_0\varphi_1 &= 106^\circ \\
{}_1\varphi_2 &= 15^\circ \\
{}_2\varphi_3 &= 6^\circ \\
{}_3\varphi_4 &= 4^\circ \\
\hline
&\quad 360^\circ
\end{aligned}
$$

Das kritische Stück (7)→(0) mit seinen 202° sei nochmals der Fig. 1 entsprechend unterteilt:

$$
\begin{aligned}
{}_7\varphi_{7,2} &= 10^\circ \\
{}_{7,2}\varphi_{7,4} &= 35^\circ \\
{}_{7,4}\varphi_{7,6} &= 93^\circ \\
{}_{7,6}\varphi_{7,8} &= 39^\circ \\
{}_{7,8}\varphi_0 &= 25^\circ \\
\hline
&\quad 202^\circ
\end{aligned}
$$

Mit diesen Zahlenwerten ist in Fig. 4 die Bahnellipse des Elektrons aus der punktierten Palette in Kavalierperspektive konstruiert, mit dem Verkürzungsverhältnis $\frac{1}{2}$ und mit 45° als Winkel zwischen y- und x-Achse. Der kernferne Punkt A der Fig. 1, etwa auf $\frac{1}{4}$ der Strecke (3)→(4) gelegen, ist in der Zeichenebene gelassen. Er wird Aphel. Gegen ihn wird (4) um etwa $\frac{1}{4}$ von ${}_3\varphi_4$, also um 1° nach hinten in die Lage (4′) herausgedreht, Punkt (5) um $1 + {}_4\varphi_5 = 5^\circ$ nach (5′), (6) um weitere 5° (${}_5\varphi_6$!), also um 10° nach (6′), (7) ist um 28°, (7,2) um 38°, (7,4) um 73°, (7,6) um 166° gedreht. Der kernnächste

Punkt P, der dann auf der Palette folgt, wird gerade um 180° geschwenkt, kommt also wieder in die Zeichenebene zu liegen und zwar in die Verlängerung der Geraden Aphel—Kern; er ist das Perihel P' Und so fort. Es entsteht die stark ausgezogene Bahn im Raume. Daß es eine Ellipse ist weist man nach einfachen Regeln perspektivischer Zeichnung nach. Durch unmittelbares Ausmessen überzeugt man sich, daß die große Achse $2a = 20$ cm geworden ist.

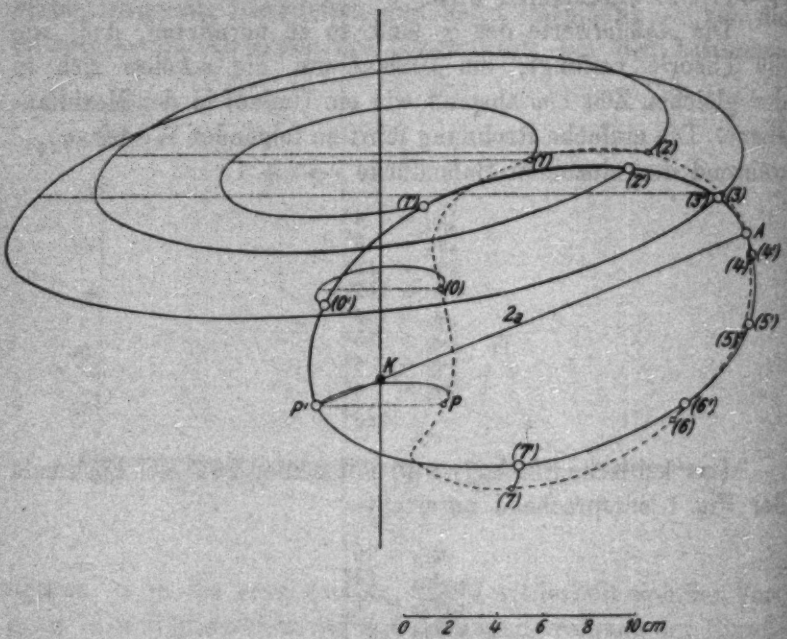


Fig. 4

Die Ebene der Bahnellipse steht nicht senkrecht auf der die große Achse enthaltenden Papierebene; das Elektron läuft vom Aphel nicht senkrecht, sondern nach hinten unten aus der Papierebene heraus und kehrt schließlich über (2'), (3') von vorn oben ins Aphel zurück. Die Ebene der Bahnellipse ist um die große Achse im Sinne des Uhrzeigers gedreht, wenn man vom Aphel zum Kern blickt. Um welchen Winkel läßt sich graphisch ermitteln.

7. Entsprechendes gilt für die übrigen auseinander hervorgehenden Kurven der Fig. 2. Bei der ersten Diagonale z. B.

(Fig. 5) werde wieder das Aphel A_1 in der Zeichenebene gelassen, der rechte Eckpunkt des Parabelvierecks. Daß der linke Eckpunkt um 180° gedreht und zum Perihel P' wird, ist aus dem symmetrischen Durchlaufen der Diagonale, wie es sich in der Doppelbezeichnung (1·7), (2·6) ... (Fig. 1) ausspricht, ersichtlich. Hieraus folgt auch, daß die Halbellipsen vor und hinter der Zeichenebene spiegelbildlich zueinander liegen, mit anderen Worten, daß die Ebene der Ellipse senkrecht auf der Papierebene steht. Die große Achse A_1P' wird wieder ausmeßbar: $2a = 20$ cm. Die Exzentrizität ε, aus der Entfernung Kern—Achsenmittelpunkt M_1 (gleich εa) zu entnehmen, ist in diesem extremen Falle denkbar groß.

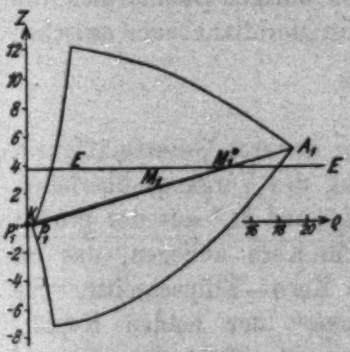


Fig. 5

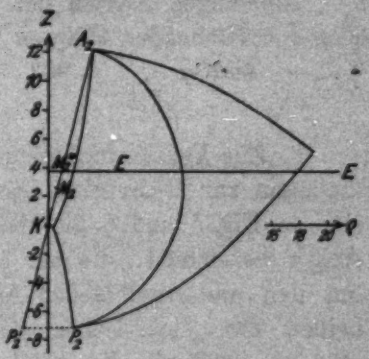


Fig. 6

Anderseits ergibt sich beim Diagonalverlauf A_2P_2 (Fig. 6), der nach Nr. 4 um $1/4\omega_F$ später erreicht wird, eine senkrecht zum Papier liegende Ellipse von geringstmöglicher Exzentrizität. Jetzt wird der untere Eckpunkt um 180° geschwenkt und wird Perihel P_2'. Die lange Achse wird wieder 20 cm. Wie nahe steht aber jetzt der Kern dem Achsenmittelpunkt M_2 und wie weit hängt das untere Ellipsenende über K über!

Die Figuren 5 und 6 sind nicht zu einer vereinigt, weil die Zeichenebene der Fig. 5, die die lange Achse der exzentrischsten Ellipse enthält, nicht die gleiche ist wie die von Fig. 6 mit ihrer langen Achse der am wenigsten exzentrischen. Vielmehr stehen beide aufeinander senkrecht. Man erkennt das mit Hilfe von Fig. 1. Der rechte Parabeleckpunkt wird zur Zeit $1/2\omega$ erreicht, die Zeichenebene der Fig. 5 ist mithin die

Meridianebene zur Zeit $t = \frac{1}{2\omega}$. Bei der zweiten Diagonale aber ist das Elektron zu einer Zeit, die um ein ganzzahliges Vielfaches von $1/\omega$ später liegt, also zu einer Zeit, wo die kreisende Meridianebene wieder einmal in die Lage $\varphi_{t=\frac{1}{2\omega}}$ gelangt ist, nicht im oberen Eckpunkt A_2, sondern nach Zurücklegung der ersten Halbschwingung bei (0.4) auf dem Wege nach unten. In A_2 ist es um $1/4\omega$ früher gewesen, und in dieser Zeit ist die Meridianebene um 90° gelaufen, wie eine Diskussion der relativen $\dot{\varphi}$ ergibt. Die Zeichenebene der Fig. 6, A_2 enthaltend, ist somit die Ebene $\varphi_{t=\frac{1}{2\omega}} - 90°$. *Q. e. d.*

Die langen Achsen der aus den übrigen Bahnformen von Fig. 2 entstehenden Ellipsen liegen in Meridianebenen zwischen $\varphi_{t=\frac{1}{2\omega}}$ und $\varphi_{t=\frac{1}{2\omega}} - 90°$.

8. Zur Veranschaulichung einer weiteren Gesetzmäßigkeit, die dann zur Bohrschen Darstellung des Vorgangs überleitet, sind in Fig. 5 und 6 die Punkte M_1^* und M_2^* auf der großen Achse bezeichnet, die um $\frac{1}{2}\varepsilon a$ vom Kern abliegen, das ist um den anderthalbfachen Abstand Kern—Ellipsenmitte. Sie heißen die „elektrischen Mittelpunkte" der beiden Keplerellipsen, weil sie die mittlere Lage des Elektrons während eines Umlaufs angeben. Man erkennt, daß M_1^* und M_2^* in der gleichen Ebene senkrecht zur Feldrichtung liegen, die sich in der Zeichnung als Gerade E markiert.

Dasselbe gilt, wie man aus den Kurven Fig. 2 nach einfacher Vervollständigung unmittelbar nachmessen kann, für alle aus den Zwischenformen hervorgehenden Keplerellipsen. Der Abstand des elektrischen Mittelpunkts vom Achsendurchstoßungspunkte der Ebene E hat seinen Maximalwert (14 cm) in Fig. 5, seinen Minimalwert (1 cm) in Fig. 6. Berücksichtigt man die verschiedenen Lagen der die großen Achsen enthaltenden Meridianebenen (Nr. 7), so heißt das: der elektrische Mittelpunkt bewegt sich in der Ebene E während der Zeit $1/4\omega_r$ aus einer z-achsenfernen Lage M_1^* im Uhrzeigersinn in eine z-achsennahe Lage M_2^*. Man kann aus Symmetriegründen fortfahren: und in drei weiteren Zeitabschnitten $1/4\omega_r$ noch

dreimal um entsprechende Kurvenstücke, so daß während $1/\omega_F$ eine geschlossene symmetrisch gelegene Kurve um den Durchstoßungspunkt entsteht. Die Theorie weist nach, daß es eine Ellipse mit den Halbachsen

$$\tfrac{1}{2} \varkappa I \{\sqrt{I_1 (I_2 + I_3)} \pm \sqrt{I_2 (I_1 + I_3)}\}$$

ist, was in unserem Falle die obigen Zahlenwerte ergibt, und daß diese Ellipse *harmonisch* durchlaufen wird.

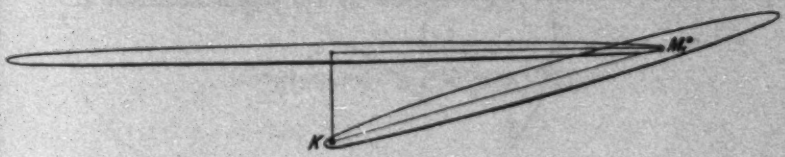


Fig. 7

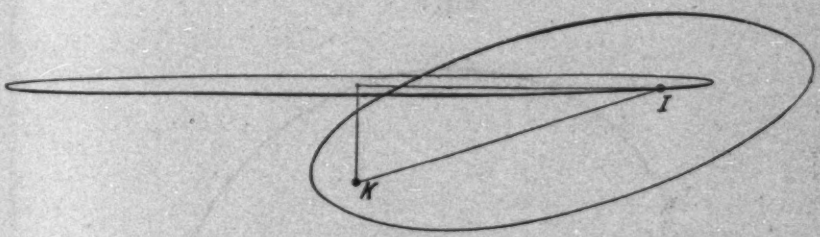


Fig. 8

Die Bilder 7 bis 10 geben in der gleichen Perspektive wie Fig. 4 für äquidistante Zeitintervalle $\frac{1}{12}\frac{1}{\omega_F}$ die Lagen M_1^*, *I*, *II*, M_2^* des elektrischen Mittelpunkts auf seiner langgestreckten horizontal liegenden harmonischen Ellipse an. Hiermit ist Lage und Länge der großen Achse für die sich in säkularer Störung langsam wandelnde Keplerellipse sowie deren Exzentrizität für jeden Zeitpunkt bestimmt. Wie liegt ihre Bahnebene? Sie steht in den Scheitelpunkten M_1^* und M_2^* nach Nr. 7 senkrecht auf der Ebene durch z-Achse und große Keplerachse und ist in den Zwischenlagen so um die große Keplerachse gedreht, daß die Projektion der Keplerellipsen-

fläche auf die x-y-Ebene eine Konstante ist; so wird die in der Quantenbedingung

$$p_\varphi = n_3 \frac{h}{2\pi}$$

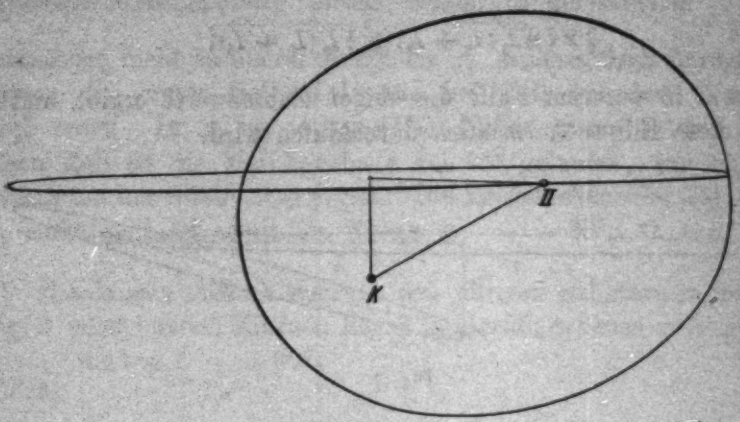


Fig. 9

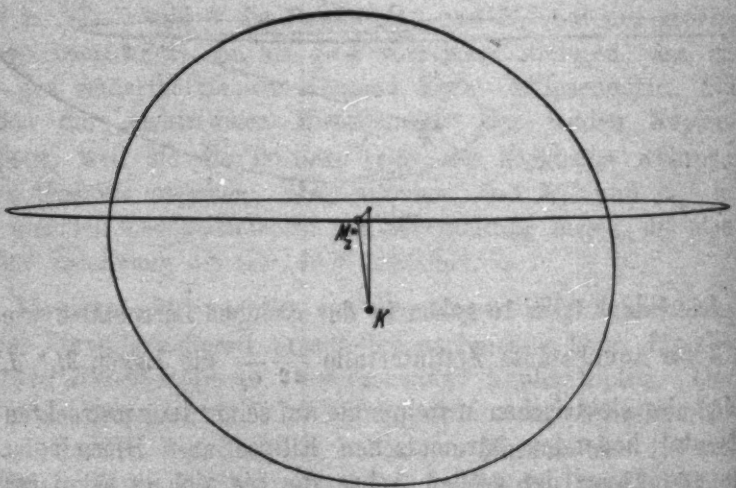


Fig. 10

geforderte Konstanz der nach der z-Achse genommenen Impulsmomentkomponente p_φ gewährleistet. In dem Quadranten $M_1^* M_2^*$ ist der Drehsinn in Nr. 6, Schlußabsatz, angegeben; die Drehwinkel berechnen sich für *I* und *II* zu $60^1/_2$ und $70^1/_2{}^0$.

Wir haben entsprechende Figuren für die acht weiteren zeitlich äquidistanten Stellen konstruiert und so den ganzen Lauf des M^* durch seine Ellipse zeichnerisch erfaßt. Geeignete photographische Verkleinerungen (Bildgröße 4×6 cm) geben aneinandergereiht in der Anschützschen Trommel ein Bild der sich wandelnden Ellipsenformen. Abzüge stehen Interessenten zur Verfügung.[1])

Danzig, Technische Hochschule.

1) Selbstkostenpreis der 12 Abzüge 1 RM.

(Eingegangen 16. Oktober 1926)

6. *Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde;*

von H. Busch

Vor einiger Zeit habe ich eine Methode der e/m-Bestimmung angegeben[1]), die — ursprünglich nur zu Unterrichtszwecken ausgearbeitet — sich im Laufe der Versuche als sehr geeignet zu Präzisionsmessungen erwies.[2]) Im folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der Methode mitgeteilt werden.

Das Meßverfahren beruht auf der bekannten Erscheinung, daß ein von einem Punkte P ausgehendes divergentes Kathodenstrahlbündel durch ein longitudinales, d. h. parallel zur Bündelachse gerichtetes Magnetfeld wieder in einem Punkte P' vereinigt, „fokussiert" wird. Aus der Entfernung l zwischen Brennpunkt P' und Ausgangspunkt P in Verbindung mit der Stärke $\mathfrak{H}$ des Magnetfeldes erhält man eine Beziehung zwischen der Elektronengeschwindigkeit v und ihrer spezifischen Ladung $\eta = \frac{e}{m}$, die, in üblicher Weise mit einer zweiten, etwa aus dem von den Elektronen durchfallenen Entladungspotential V zu gewinnenden Gleichung kombiniert, η und v einzeln zu berechnen gestattet.

Im Falle eines homogenen Magnetfeldes ist jene Beziehung sehr einfach; hier bilden die Elektronenbahnen die bekannten regelmäßigen Schraubenlinien und die besagte Beziehung lautet:

$$l = \frac{2\pi v}{\eta \mathfrak{H}} \cos\alpha, \tag{1}$$

worin α den Winkel bedeutet, den die Anfangsrichtung der Elektronenbahn mit $\mathfrak{H}$ bildet.[3])

1) H. Busch, Physik. Ztschr. 23. S. 438. 1922.

2) Eine solche Präzisionsbestimmung ist im hiesigen Physikalischen Institut im Gange und steht kurz vor dem Abschluß.

3) Zu beachten ist, daß wegen des Faktors $\cos\alpha$ die Abbildung des Punktes P in P' — in der Sprache der geometrischen Optik — nicht

Bei der praktischen Ausführung ist aber das Magnetfeld nicht streng homogen; es wird vielmehr durch eine Spule von endlicher Länge L erzeugt und L läßt sich aus technischen Gründen nicht so groß machen, daß das Feld mit genügender Annäherung als homogen betrachtet werden kann. Infolgedessen werden die Elektronenbahnen von der Form der regulären Schraubenlinien abweichen und damit Formel (1) sich ändern. Die genaue Ermittlung dieses Einflusses ist der Zweck der folgenden Mitteilung.

2. Dazu sind zunächst die Elektronenbahnen zu berechnen. Wir behandeln sogleich den nicht wesentlich komplizierteren allgemeinen Fall, daß außer dem magnetischen Feld, dargestellt durch sein Vektorpotential $\mathfrak{A}$:

$$\mathfrak{H} = \operatorname{curl} \mathfrak{A} \tag{2}$$

noch ein elektrostatisches Feld, dargestellt durch sein skalares Potential V:

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} V \tag{3}$$

vorhanden ist. Dann ist die Kraft $\mathfrak{K}$, die ein mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ fliegendes Elektron erfährt, bzw. seine Beschleunigung $\mathfrak{p}$:

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{K} = m\mathfrak{p} &= e[\mathfrak{v}\mathfrak{H}] + e\mathfrak{E} \\ &= e[\mathfrak{v} \operatorname{curl} \mathfrak{A}] - e \operatorname{grad} V \end{aligned}\right. \tag{4}$$

oder in Zylinderkoordinaten r, φ, z:

$$\frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_r = \mathfrak{v}_\varphi\left(\frac{1}{r}\frac{\partial r\mathfrak{A}_\varphi}{\partial r} - \frac{\partial \mathfrak{A}_r}{\partial \varphi}\right) - \mathfrak{v}_z\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_r}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial r}\right) - \frac{\partial V}{\partial r},$$

$$\frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_\varphi = \mathfrak{v}_z\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{r\partial \varphi} - \frac{\partial \mathfrak{A}_\varphi}{\partial z}\right) - \mathfrak{v}_r\left(\frac{1}{r}\frac{\partial r\mathfrak{A}_\varphi}{\partial r} - \frac{\partial \mathfrak{A}_r}{r\partial \varphi}\right) - \frac{\partial V}{r\partial \varphi},$$

$$\frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_z = \mathfrak{v}_r\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_r}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial r}\right) - \mathfrak{v}_\varphi\left(\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{r\partial \varphi} - \frac{\partial \mathfrak{A}_\varphi}{\partial z}\right) - \frac{\partial V}{\partial z}.$$

„aberrationsfrei" ist. Eine strenge aberrationsfreie Strahlenvereinigung in einem Punkte erfolgt nur entweder bei engen Büscheln, bei denen α so klein ist, daß für alle Strahlen mit genügender Annäherung $\cos\alpha = 1$ gesetzt werden kann, oder bei Bündeln von einheitlichem α, d. h. Bündeln von schmalem ringförmigen Querschnitt.

Hierfür läßt sich schreiben:

$$(5)\quad \begin{cases} \frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_r = \mathfrak{v}_\varphi \cdot \frac{1}{r}\frac{\partial r\mathfrak{A}_\varphi}{\partial r} + \mathfrak{v}_z\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial r} + \mathfrak{v}_r\frac{\partial \mathfrak{A}_r}{\partial r} - \frac{d\mathfrak{A}_r}{dt} - \frac{\partial V}{\partial r}, \\ \frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_\varphi = \mathfrak{v}_z\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{r\partial\varphi} + \mathfrak{v}_r\frac{\partial \mathfrak{A}_r}{r\partial\varphi} + \mathfrak{v}_\varphi\frac{\partial \mathfrak{A}_\varphi}{r\partial\varphi} - \frac{1}{r}\frac{d(r\mathfrak{A}_\varphi)}{dt} - \frac{\partial V}{r\partial\varphi}, \\ \frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_z = \mathfrak{v}_r\frac{\partial \mathfrak{A}_r}{\partial z} + \mathfrak{v}_\varphi\frac{\partial \mathfrak{A}\varphi}{\partial z} + \mathfrak{v}_z\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial z} - \frac{d\mathfrak{A}_z}{dt} - \frac{\partial V}{\partial z}, \end{cases}$$

worin der Operator

$$\frac{d}{dt} = \mathfrak{v}_r\frac{\partial}{\partial r} + \mathfrak{v}_\varphi\frac{\partial}{r\partial\varphi} + \mathfrak{v}_z\frac{\partial}{\partial z}$$

die zeitliche Änderung der betreffenden Größe, beurteilt von einem mit dem Elektron mitbewegten Beobachter, bedeutet.

Wir spezialisieren nun die allgemeinen Gleichungen (5) auf den Fall axialer Symmetrie, die ja bei dem Felde einer exakt gewickelten Spule stets vorhanden ist. Symmetrieachse sei die z-Achse. Dann fällt die Richtung von $\mathfrak{A}$ in die φ-Richtung, der Betrag A von $\mathfrak{A}$ ist unabhängig von φ:

$$\mathfrak{A}_z = \mathfrak{A}_r = 0; \qquad \mathfrak{A}_\varphi = A; \qquad \frac{\partial A}{\partial\varphi} = 0; \qquad \frac{\partial V}{r\partial\varphi} = 0.$$

Gehen wir damit in das Gleichungstripel (5) ein und drücken gleichzeitig die Beschleunigungskomponenten $\mathfrak{p}_r$, $\mathfrak{p}_\varphi$ und $\mathfrak{p}_z$ in bekannter Weise durch die Ableitungen der Koordinaten nach der Zeit $\dot r$, $\ddot r$ usw. aus, so erhalten wir:

$$(6a)\quad \frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_r = \frac{1}{\eta}(\ddot r - r\dot\varphi^2) = \mathfrak{v}_\varphi\cdot\frac{1}{r}\frac{\partial(rA)}{\partial r} - \frac{\partial V}{\partial r},$$

$$(6b)\quad \frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_\varphi = \frac{1}{\eta}(r\ddot\varphi + 2\dot r\dot\varphi) = -\frac{1}{r}\frac{d(rA)}{dt},$$

$$(6c)\quad \frac{1}{\eta}\mathfrak{p}_z = \frac{1}{\eta}\ddot z = \mathfrak{v}_\varphi\frac{\partial A}{\partial z} - \frac{\partial V}{\partial z}.$$

Wir behandeln zunächst Gleichung (6b). Sie läßt sich schreiben:

$$r^2\ddot\varphi + 2r\dot r\dot\varphi = \frac{d}{dt}(r^2\dot\varphi) = -\eta\frac{d(rA)}{dt};$$

integriert

$$r^2\dot\varphi = -\eta rA + \text{const.}$$

$$(7b)\quad \mathfrak{v}_\varphi = r\dot\varphi = -\eta A,$$

denn das Glied const./r muß hier verschwinden, weil die von uns betrachteten Elektronenbahnen durch die Achse ($r = 0$) gehen und dort $\mathfrak{v}_\varphi$ endlich bleiben muß. Setzen wir diesen Wert für $\mathfrak{v}_\varphi$ in die Gleichungen (6a) und (6c) ein, so ergibt sich

$$\text{(7a)} \qquad \ddot{r} = -\eta^2 A \frac{\partial A}{\partial r} - \eta \frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{2}\eta^2 A^2 + \eta V\right),$$

$$\text{(7c)} \qquad \ddot{z} = -\eta^2 A \frac{\partial A}{\partial z} - \eta \frac{\partial V}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{2}\eta^2 A^2 + \eta V\right).$$

Zur Probe bilden wir

$$\int (2\dot{r}\ddot{r} + 2\dot{z}\ddot{z})\,dt = \dot{r}^2 + \dot{z}^2 = -\eta^2 A^2 - 2\eta V + \text{const.}$$

oder wegen (7b):

$$\frac{1}{2}(\dot{r}^2 + \dot{z}^2 + \mathfrak{v}_\varphi^2) + \eta V = \text{const.},$$

d. h. die Summe von kinetischer Energie $\frac{1}{2} m \mathfrak{v}^2$ und potentieller Energie eV der Elektronen bleibt konstant, wie es sein muß.

3. Wir wenden unsere Bewegungsgleichungen (7a bis 7c) zunächst auf den schon vielfach behandelten Fall eines *homogenen* Magnetfeldes (ohne elektrostatisches Feld) an; die Feldstärke $\mathfrak{H}$ liege in der Richtung der z-Achse. Das Vektorpotential dieses Feldes ist

$$\mathfrak{A}_\varphi = A = \frac{r}{2}\mathfrak{H}.$$

Damit gehen die Bewegungsgleichungen (7) über in

$$\text{(8a)} \qquad \ddot{r} = -\eta^2 \frac{r}{4}\mathfrak{H}^2 = -\omega^2 r,$$

$$\text{(8b)} \qquad \begin{cases} & r\dot{\varphi} = -\eta\frac{r}{2}\mathfrak{H} = -\omega r \\ \text{oder} & \\ & \dot{\varphi} = -\omega, \end{cases}$$

$$\text{(8c)} \qquad \ddot{z} = 0,$$

worin ω zur Abkürzung gesetzt ist für die Konstante

$$\text{(9)} \qquad \omega = \frac{1}{2}\eta\mathfrak{H}.$$

Die drei Gleichungen (8) lassen sich leicht integrieren und ergeben

$$\text{(10)} \qquad \begin{cases} r = r_0 \cos\omega t \\ \varphi = -\omega t \\ z = w_0 t, \end{cases}$$

worin r_0 und w_0 Integrationskonstanten sind; die übrigen noch auftretenden Integrationskonstanten sind unwesentlich, sie legen nur die Anfangspunkte der Zählung von t, φ und z fest und

sind hier mit Rücksicht auf das Folgende so gewählt, daß die Elektronenbahnen symmetrisch zum Koordinatennullpunkt liegen. Die Gleichungen (10) enthalten das bekannte, oben schon erwähnte Resultat, daß die Elektronenbahnen Schraubenlinien sind; ihre Projektionen auf die r, φ-Ebene sind durch den Ursprung gehende Kreise $r = r_0 \cos \varphi$ vom Durchmesser r_0; die Meridiankurven $r(z)$ sind Kosinuslinien $r = r_0 \cos \frac{\omega}{w_0} z$.

Ausgangspunkt und Brennpunkt sind bestimmt durch die Bedingung $r = 0$, d. h.

$$\omega t = \pm \frac{\pi}{2}$$

$$z = \pm \frac{w_0}{\omega} \frac{\pi}{2} = \pm \frac{w_0 \pi}{\eta \mathfrak{H}} = \pm z_1 . \tag{11}$$

Ist v die — für alle Elektronen als gleich angenommene — Geschwindigkeit, so ist ihre z-Komponente

$$w_0 = v \cos \alpha , \tag{12}$$

so daß sich für den Abstand zwischen Ausgangspunkt und Brennpunkt ergibt

$$l = 2 z_1 = \frac{2 \pi v}{\eta \mathfrak{H}} \cos \alpha , \tag{1}$$

wie oben bereits vorweggenommen.

4. Bevor wir nun zu unserer eigentlichen Aufgabe übergehen, sei zunächst als Nebenergebnis der allgemeine Beweis dafür gegeben, *daß bei einem genügend engen Kathodenstrahlenbündel die Fokussierung auch in einem beliebig inhomogenen Magnetfelde, auch bei gleichzeitig vorhandenem beliebig inhomogenen elektrostatischen Felde erfolgt, sofern nur beide Felder Zylindersymmetrie zur Bündelachse besitzen.*

Dazu entwickeln wir A und V nach Potenzen von r. Berücksichtigt man dabei, daß wegen der Wirbelfreiheit des magnetischen Feldes (das Eigenfeld des Kathodenstrahls kann vernachlässigt werden)

$$\operatorname{curl} \operatorname{curl} \mathfrak{A} = 0 ,$$

d. h. hier

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r A)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = 0 \tag{13}$$

sein muß, so ergibt sich für A die Entwicklung:

$$A = \frac{r}{2} f(z) - \frac{r^3}{2^2 \cdot 4} f''(z) + \frac{r^5}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6} f^{(4)}(z) - \dots \tag{14}$$

und daraus für die Longitudinalkomponente der magnetischen Feldstärke

$$(14a)\quad \mathfrak{H}_z = \frac{1}{r}\frac{\partial(Ar)}{\partial r} = f(z) - \frac{r^2}{2^2}f''(z) + \frac{r^4}{2^2\cdot 4^2}f^{(4)}(z) - \ldots,$$

worin $f(z)$, die magnetische Feldstärke am Orte der z-Achse, eine beliebig vorgegebene Funktion von z, $f''(z)$, $f^{(4)}(z)$ usw. ihre Ableitungen nach z sind.

Für das elektrostatische Feld gilt die Poissonsche Gleichung:

$$(15)\quad \Delta V = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial V}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\varrho.$$

Wir setzen die Raumladung ϱ und ihre räumlichen Diff.-Quotienten als stetig und axialsymmetrisch verteilt voraus dann läßt sie sich nach Potenzen von r^2 entwickeln:

$$(16)\quad 4\pi\varrho = a_0(z) + r^2 a_2(z) + r^4 a_4(z) + \ldots$$

Aus (15) und (16) folgt für V die Reihenentwicklung:

$$(17)\quad \begin{cases} V = g(z) - \frac{r^2}{2^2}[g''(z) + a_0(z)] \\ \qquad + \frac{r^4}{4^2}\left[\frac{1}{2^2}g^{(4)}(z) + \frac{1}{2^2}a_0''(z) - a_2(z)\right] - \ldots, \end{cases}$$

worin $g(z)$ wieder eine beliebig vorgegebene Funktion von z, $g''(z)$ usw. ihre Ableitungen nach z sind. Oder abgekürzt geschrieben:

$$(17a)\quad V = g(z) - \frac{r^2}{2^2}g_2(z) + \frac{r^4}{4^2}g_4(z) - \ldots$$

Einsetzung der Reihen (14) und (17a) in die Bewegungsgleichungen (7a) und (7c) ergibt:

$$(18a)\quad \begin{cases} \ddot{r} = -r\left[\frac{\eta^2}{4}f^2(z) - \frac{\eta}{2}g_2(z)\right] \\ \qquad + r^3\left[\frac{\eta^2}{8}f(z)f''(z) - \frac{\eta}{4}g_4(z)\right] + \ldots, \end{cases}$$

$$(18c)\quad \ddot{z} = -\eta g'(z) - r^2\left[\frac{\eta^2}{4}f(z)f'(z) - \frac{\eta}{4}g_2'(z)\right] + \ldots,$$

und bei einem „engen" Kathodenstrahlbündel, bei dem die Glieder mit zweiten und höheren Potenzen von r vernachlässigt werden können:

$$(19a)\quad \ddot{r} = -r\left[\frac{\eta^2}{4}f^2(z) - \frac{\eta}{2}g_2(z)\right],$$

$$(19c)\qquad \begin{cases} \ddot{z} = -\eta g'(z), & \text{oder integriert} \\ \dot{z}^2 = w_0^2 - 2\eta g(z). \end{cases}$$

Ist die Anfangslongitudinalgeschwindigkeit w_0 für alle Elektronen die gleiche, was für enge Bündel homogener Geschwindigkeit stets zutrifft (vgl. Anm. 3 zu S. 974)[1]), und betrachten wir — was ohne Beschränkung der Allgemeinheit zulässig ist — nur solche Elektronen, die den Ausgangspunkt P zu gleicher Zeit verlassen haben, so folgt aus (19c), daß z nur von t, nicht von r abhängt, und daher auch f und g als Funktionen von t allein anzusehen sind, und zwar *eindeutige* Funktionen von t, wenn wir den praktisch nicht interessierenden Fall eines

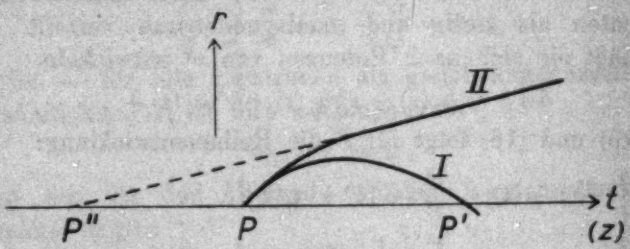


Fig. 1

elektrostatischen Gegenfeldes von solcher Stärke, daß die Bewegungsrichtung der Elektronen umgekehrt wird, ausschließen. Daher läßt sich Gleichung (19a) schreiben:

$$(20)\qquad \ddot{r} = -rF(t),$$

worin $F(t)$ bei genügender Stärke des Magnetfeldes wegen des quadratischen Ausdruckes $\frac{\eta^2}{4}[f(z)]^2$ eine positive Größe ist.

Unter dieser Voraussetzung sagt die Gleichung aus, daß $\ddot{r}$ stets entgegengesetztes Vorzeichen wie r hat, d. h. daß die Kurve $r(t)$ gegen die t-Achse konkav und um so stärker gekrümmt ist, je weiter sie sich von der t-Achse entfernt. Daraus folgt aber weiter, daß eine solche von einem Punkt P der t-Achse (Fig. 1) ausgehende Kurve bei genügender Größe

1) Bei der Braunschen Kathodenstrahlröhre, bei der der Ausgangspunkt P die Kathode ist, gilt dies für beliebig weite Büschel, weil die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen praktisch zu vernachlässigen ist.

von F, d. h. genügend starkem Magnetfelde, bzw. bei genügend langem Verweilen des Kathodenstrahles im Magnetfelde, wieder zur t-Achse zurückkehren und diese, etwa im Punkt P', schneiden muß. Ist nun $r_1(t)$ eine solche spezielle Lösung der Diff.-Gleichung (20), *so folgt aus der Linearität dieser Gleichung*, daß alle Lösungen, welche durch den Punkt P gehenden Kurven entsprechen, die Form haben müssen:

$$r = C \cdot r_1(t), \tag{21}$$

worin C eine Integrationskonstante ist; das bedeutet, daß alle durch P gehenden Integralkurven auch durch P' gehen müssen.

Wegen des eindeutigen Zusammenhanges von t und z stellen die $r(t)$-Kurven gleichzeitig aber auch — nur mit verzerrtem Abszissenmaßstabe, — die $r(z)$-Kurven, d. h. die Meridiankurven der Elektronenbahnen dar; und daher folgt, daß unter den obigen Voraussetzungen alle von einem auf der z-Achse liegenden *Raum*punkt P ausgehenden Elektronen wieder in einem Punkte P' der z-Achse vereinigt werden, womit der eingangs aufgestellte Satz bewiesen ist. Zu den dort angegebenen Voraussetzungen kommt nur noch die physikalisch ziemlich selbstverständliche Einschränkung hinzu, daß das Magnetfeld, falls es endliche Ausdehnung besitzt, genügend stark sein muß.

Diese Einschränkung ist übrigens bei geeigneter Fassung des Satzes nicht wesentlich. Denn wenn das Magnetfeld nicht stark genug ist, um die Kathodenstrahlen zur Achse zurückzubiegen, müssen die $r(t)$-Kurven nach Verlassen des Magnetfeldes ($F(t) = 0$) geradlinig weiterlaufen (weil nach (20) für $F(t) = 0$ $\ddot{r} = 0$ ist), so daß ihre *rückwärtige Verlängerung* die t-Achse, etwa in P'', (Fig. 1) schneidet. Da außerhalb des Magnetfeldes nach Gleichung (7 b) $\dot{\varphi} = 0$ ist, so folgt aus sinngemäßer Anwendung der obigen Beweisführung, daß bei einem schwachen Magnetfelde die Kathodenstrahlen nach Durchlaufen des Feldes so weiterfliegen, als ob sie von *einem* Punkte P'' ausgingen. Auch in diesem Falle findet also eine Fokussierung statt, nur ist der Brennpunkt jetzt *virtuell* und liegt rückwärts der Strahlenquelle.

Man kann also bei einer Braunschen Kathodenstrahlröhre, bei der ja von der Fokussierung häufig Gebrauch ge-

macht wird (Konzentrationsspule), die Fokussierung durch eine beliebig geformte, an beliebiger Stelle der Röhre angebrachte Spule erreichen, wenn nur die Spulenachse mit der Röhrenachse zusammenfällt und der Strom genügend stark gemacht wird. Insbesondere ist nach dem vorstehenden Beweise *nicht* nötig, wie gelegentlich vermutet worden ist[1]), daß die Spule bzw. ihr Magnetfeld *symmetrisch* zur Mitte zwischen Ausgangspunkt des Kathodenstrahlbündels (d. h. der Kathode) und dem Brennpunkt (d. h. dem Fluoreszenzschirm) liegt.

Für die *Schärfe* des Brennpunktes ist jedoch der Feldverlauf nicht gleichgültig, denn unser Beweis gilt *streng* nur dann, wenn in (18a) und (18c) die Glieder mit höheren Potenzen von r wirklich verschwinden, also ihre Koeffizienten Null werden, und das ist nach (18a) und (18c) im allgemeinen nur dann der Fall, wenn die Ableitungen der magnetischen und elektrischen Feldstärke verschwinden, d. h. beide Felder *homogen* sind. Bei inhomogenen Feldern bewirken die vernachlässigten Glieder stets eine Aberration, d. h. eine Unschärfe, und man kann sagen, daß diese Unschärfe im allgemeinen um so größer ist, je größer die ersten und höheren Ableitungen der Felder nach z, d. h. je inhomogener die Felder sind.[2])

5. Wir kommen nun zu unserer eigentlichen Aufgabe, der wirklichen Berechnung der Elektronenbahnen in einem axialsymmetrischen, im übrigen aber inhomogenen Felde. Allgemein läßt sich dieses Problem nicht lösen, wohl aber für ein angenähert homogenes Feld. Nach Gleichung (14) und (14a) ist das Magnetfeld in dem Bereich, in dem wir es brauchen, vollständig gegeben durch seinen Wert $f(z)$ längs der z-Achse. $f(z)$ sei symmetrisch zum Koordinatennullpunkt und gegeben durch die Reihe

$$f(z) = \mathfrak{H}_0 \cdot h(z), \tag{22}$$

1) W. Rogowski u. W. Grösser, Arch. f. Elektrot. 15. S. 382. 1925.

2) Ganz trifft das nicht zu insofern, als nicht die Ableitungen selber, sondern Kombinationen der Ableitungen von f und g verschwinden müssen. Es besteht also theoretisch z. B. die Möglichkeit, bei gegebenem inhomogenen elektrostatischen Felde durch geeigneten Verlauf des magnetischen Feldes eines der höheren Glieder zum Verschwinden zu bringen, so daß unter Umständen ein inhomogenes Magnetfeld eine bessere Abbildung liefern kann als ein homogenes.

$$h(z) = 1 - a\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 - b\left(\frac{z}{z_0}\right)^4 - c\left(\frac{z}{z_0}\right)^6 - d\left(\frac{z}{z_0}\right)^8 - \ldots \tag{23}$$

Ein elektrostatisches Feld sei nicht vorhanden.

Wird, wie bei der e/m-Bestimmung, das Feld erzeugt durch eine Spule von der Länge $2z_0$, dem Radius R und der Windungszahl pro cm Länge n, die vom Strom J durchflossen wird, so gilt die bekannte Formel

$$f(z) = 2\pi n J\left\{\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{R}{z_0-z}\right)^2}} + \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{R}{z_0+z}\right)^2}}\right\}, \tag{24}$$

und man erhält durch Reihenentwicklung nach Mc Laurin für die Koeffizienten:

$$\mathfrak{H}_0 = \frac{4\pi n J}{\sqrt{1+\frac{R^2}{z_0^2}}}; \tag{25}$$

$$\left\{\begin{aligned}
a &= \frac{3}{2}\frac{R^2}{z_0^2}\frac{1}{\left(1+\frac{R^2}{z_0^2}\right)^2};\\
b &= \frac{5}{2}\frac{R^2}{z_0^2}\frac{1-\frac{3}{4}\frac{R^2}{z_0^2}}{\left(1+\frac{R^2}{z_0^2}\right)^4};\\
c &= \frac{7}{2}\frac{R^2}{z_0^2}\frac{1-\frac{5}{2}\frac{R^2}{z_0^2}+\frac{5}{8}\frac{R^4}{z_0^4}}{\left(1+\frac{R^2}{z_0^2}\right)^6};\\
d &= \frac{9}{2}\frac{R^2}{z_0^2}\frac{1-\frac{21}{4}\frac{R^2}{z_0^2}+\frac{35}{8}\frac{R^4}{z_0^4}-\frac{35}{64}\frac{R^6}{z_0^6}}{\left(1+\frac{R^2}{z_0^2}\right)^8}.
\end{aligned}\right. \tag{26}$$

Beispielsweise haben mit den Zahlenwerten[1])

$$\frac{z}{z_0} = \pm\frac{1}{2}; \qquad \frac{R}{z_0} = \frac{1}{5}, \tag{27}$$

die Glieder der Reihe (23) die Größe

$$a\frac{z^2}{z_0^2} = 0{,}0139;$$

$$b\frac{z^4}{z_0^4} = 0{,}00518;$$

1) Sie entsprechen angenähert den äußersten Punkten des Feldes bei der vom Verfasser ausgeführten e/m-Bestimmung (H. Busch, a. a. O.).

$$c\frac{z^6}{z_0^6} = 0{,}00154;$$

$$d\frac{z^6}{z_0^6} = 0{,}00041.$$

Für die Berechnung der Elektronenbahnen gehen wir aus von den Gleichungen (18a) und (18c), die wir, da das elektrostatische Feld verschwinden soll, mit Benutzung von (22) schreiben:

$$\ddot{r} = -r\omega^2 h^2(z)\left[1 - \frac{r^2}{2}\frac{h''(z)}{h(z)} + \dots\right], \tag{28a}$$

$$\ddot{z} = -r^2\omega^2 h(z)h'(z) + \dots, \tag{28c}$$

worin, analog wie beim homogenen Felde (Gleichung (9)), ω eine Abkürzung ist für die Konstante

$$\omega = \frac{\eta\tilde{\Phi}_0}{2}. \tag{29}$$

Wir zeigen zunächst, daß man in (28a, c) die Glieder mit 2. und höheren Potenzen von r ohne merkliche Einbuße an Genauigkeit vernachlässigen kann. Dazu setzen wir in diesen Gliedern für r und z als Näherungen die für homogenes Magnetfeld gültigen Lösungen (10) ein und erhalten, indem wir $h(z) \approx 1$ setzen, für das Korrektionsglied in (28a):

$$q_1 = -\frac{r^2}{2}\frac{h''(z)}{h(z)} = -\frac{1}{2}r_0^2\cos^2\frac{\omega}{w_0}z\cdot h''(z). \tag{30}$$

Man erkennt durch Differentation leicht, daß dieser Ausdruck im allgemeinen[1]) ein Maximum für $z = 0$ hat und daher

$$q_1 \leqq -\frac{r_0^2}{2}h''(0) = \frac{r_0^2}{2}\frac{2a}{z_0^2} = \frac{r_0^2}{z_1^2}\cdot a\frac{z_1^2}{z_0^2} \tag{30a}$$

ist (z_1 bedeutet die Koordinate des Brennpunktes).

Bei der Messung kann man aus technischen Gründen mit r_0/z_1 nicht gut über etwa 0,1 hinausgehen[2]), so daß schon mit den Zahlenwerten (27) das Korrektionsglied kleiner als 0,14‰ wird.

---

1) Falls nämlich $b\left(\frac{z_1}{z_0}\right)^4 < \frac{\pi^2}{24}a\left(\frac{z_1}{z_0}\right)^2$.

2) weil sonst schon geringe Abweichungen von der richtigen Justierung in den Faktor $\cos\alpha$ (vgl. Anm. 3 zu S. 974) eine zu große Unsicherheit bringen würden.

In der gleichen Weise erhalten wir für (28c), indem wir auch hier bei der Bildung von $h'(z)$ nur das erste Glied der Reihe (23) benutzen[1]):

$$\ddot{z} = \frac{r_0^2}{z_0^2}\, 2a w_0 \omega^2 t \cos^2 \omega t \tag{31}$$

und nach Integration:

$$\dot{z} = \frac{r_0^2}{z_0^2}\, \frac{a w_0}{2} (\omega^2 t^2 + \omega t \sin 2\omega t + \cos^2 \omega t) + \text{const.}$$

Wählt man die Integrationskonstante so, daß für den Ausgangspunkt $\left(\omega t \approx -\frac{\pi}{2}\right)$ $\dot{z} = w_0$ wird, so wird

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{z} &= w_0 \left[1 - \frac{a}{2} \frac{r_0^2}{z_0^2} \left(\frac{\pi^2}{4} - \omega^2 t^2 - \omega t \sin 2\omega t - \cos^2 \omega t\right)\right] \\ &= w_0 [1 - q_2]. \end{aligned} \right. \tag{32}$$

Das Korrektionsglied q_2 ist im Maximum ($\omega t = 0$) gleich

$$(q_2)_{\max} = \frac{a}{2} \frac{r_0^2}{z_0^2} \left(\frac{\pi^2}{4} - 1\right) = 0{,}73 \frac{r_0^2}{z_1^2} a \frac{z_1^2}{z_0^2} \tag{33}$$

und mit obigen Zahlenwerten:

$$(q_2)_{\max} \approx 0{,}1\,{}^0/_{00}.$$

Die Gleichungen (28) lassen sich daher mit bei weitem ausreichender Annäherung schreiben:

$$\ddot{r} = -r \omega^2 h^2(z); \tag{34a}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{z} &= w_0, \\ z &= w_0 t. \end{aligned} \right. \tag{34c}$$

Durch Elimination von t erhält man hieraus als Differentialgleichung der Elektronenbahnen:

$$\frac{d^2 r}{dz^2} = r'' = -r \frac{\omega^2}{w_0^2} h^2(z). \tag{35}$$

6. Es handelt sich nun darum, für diese homogene lineare Differentialgleichung, die wir in der Form

$$r'' + v^2(z) \cdot r = 0 \tag{35a}$$

schreiben wollen, eine Näherungslösung zu finden.

---

1) Hier sind die Beiträge der höheren Glieder wegen der nachfolgenden Integration klein gegen den des ersten.

Eine 1. Näherung liefert der Ansatz:

$$r = y(z)\cos\int \nu\, dz \tag{36}$$

mit dem die linke Seite von (35a) den Wert annimmt:

$$r'' + \nu^2 r = -(y\nu' + 2\nu y')\sin\int \nu\, dz + y''\cos\int \nu\, dz\,. \tag{37}$$

Das erste Glied der rechten Seite läßt sich zu Null machen dadurch, daß man für y setzt:

$$y = \frac{C}{\sqrt{\nu}}$$

(C ist eine beliebige Konstante).

Der Lösungsansatz geht damit über in

$$r = \frac{C}{\sqrt{\nu}}\cos\int \nu\, dz \tag{36a}$$

und gibt eine Näherungslösung von (35a) in dem Maße, als das auf der rechten Seite von (37) noch verbleibende Glied klein gegen die einzelnen Glieder der linken Seite ist:

$$y''\cos\int \nu\, dz << \nu^2 r = \nu^2 y\cos\int \nu\, dz$$

oder

$$\frac{y''}{y} = \frac{3}{4}\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 - \frac{1}{2}\frac{\nu''}{\nu} << \nu^2 = \frac{r''}{r}\,, \tag{38}$$

d. h. als ν eine im Vergleich zu r sehr langsam veränderliche Größe ist, was hier, wo ν, das ja proportional zu $h(z)$ ist, innerhalb einer Halbperiode von r nur um wenige Prozente variiert, im weitgehenden Maße zutrifft.

Weitere Näherungen ergeben sich daraus, daß (36a) nach (37) die strenge Lösung der Gleichung

$$r'' + \nu^2 r - y''\cos\int \nu\, dz = 0$$

oder

$$r'' + \left[\nu^2 + \frac{1}{2}\frac{\nu''}{\nu} - \frac{3}{4}\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2\right] r = r'' + \mu^2 r = 0 \tag{39}$$

ist, mit

$$\mu^2 = \nu^2 + \frac{1}{2}\frac{\nu''}{\nu} - \frac{3}{4}\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2. \tag{40}$$

Identifizieren wir also (39) mit (35), indem wir setzen

$$\mu = \frac{\omega}{\omega_0}h(z), \tag{41}$$

so ist damit die gesuchte Lösung von (35) auf die Lösung der Differentialgleichung (40) nach der Unbekannten $\nu(z)$ zurückgeführt. Diese Gleichung läßt sich aber unter der Voraussetzung (38) näherungsweise nach dem Iterationsverfahren lösen; man erhält so unter Vernachlässigung der Quadrate, Potenzen und Produkte der Ableitungen ν', ν'' usw.:

$$\nu = \mu - \frac{1}{4}\frac{\mu''}{\mu^2} + \frac{1}{16}\frac{\mu^{(4)}}{\mu^4} - \frac{1}{64}\frac{\mu^{(6)}}{\mu^6} + \dots \tag{42}$$

womit das Problem im Prinzip gelöst ist.

Wegen der Schwierigkeit, den durch die Vernachlässigung der Potenzen und Produkte der Ableitungen begangenen Fehler abzuschätzen, ziehen wir es jedoch vor, statt dieser allgemeinen Lösung eine auf die hier gegebene spezielle Form der Funktion $\mu(z)$ zugeschnittene Methode zu verwenden; als solche bietet sich, da nach (41) und (23) μ als Potenzreihe gegeben ist, die Potenzreihenmethode dar.

Wir setzen dazu (41) in (40) ein und führen zunächst zwecks Fortschaffung des Faktors ω^2/w_0^2 die neuen Variablen ein:

$$u = \frac{w_0}{\omega}\nu; \qquad \zeta = 2\frac{\omega}{w_0}z, \tag{43}$$

womit (40) übergeht in

$$u^2 + 2\frac{u''}{u} - 3\left(\frac{u'}{u}\right)^2 = h^2$$

oder

$$u^2(u^2 - h^2) + 2uu'' - 3u'^2 = 0. \tag{44}$$

Darin ist h nach (23) und (43) als Reihe nach Potenzen von ζ gegeben, die wir mit der Abkürzung

$$\zeta_0 = 2\frac{\omega}{w_0}x_0 \tag{43a}$$

schreiben:

$$h(\zeta) = 1 - a\frac{\zeta^2}{\zeta_0^2} - b\frac{\zeta^4}{\zeta_0^4} - c\frac{\zeta^6}{\zeta_0^6} - d\frac{\zeta^8}{\zeta_0^8} - \dots \tag{23a}$$

Wir setzen die gesuchte Funktion $u(\zeta)$ ebenfalls als Potenzreihe an:

$$u(\zeta) = 1 - \alpha\frac{\zeta^2}{\zeta_0^2} - \beta\frac{\zeta^4}{\zeta_0^4} - \gamma\frac{\zeta^6}{\zeta_0^6} - \delta\frac{\zeta^8}{\zeta_0^8} - \varepsilon\frac{\zeta^{10}}{\zeta_0^{10}} - \dots; \tag{45}$$

dann gibt Einsetzen in (44) und Nullsetzen der Koeffizienten der Potenzen von ζ:

$$(46)\quad \begin{cases} \alpha = 0; \\ \beta = \frac{\zeta_0^2}{12} \cdot a; \\ \gamma = \frac{\zeta_0^2}{30}\left(b - \frac{a^2}{2} - \frac{a}{12}\zeta_0^2\right); \\ \delta = \frac{\zeta_0^2}{56}\left(c - ab - \frac{1}{30}[b - 3a^2]\zeta_0^2 + \frac{a}{12 \cdot 30}\zeta_0^4\right); \\ \varepsilon = \frac{\zeta_0^2}{90}\left(d - ac - \frac{b^2}{2} - \frac{1}{56}\left[c - \frac{17}{3}ab + \frac{7}{3}a^2\right]\zeta_0^2 \right. \\ \qquad \left. + \frac{1}{30 \cdot 56}\left[b - \frac{53}{6}a^2\right]\zeta_0^4 - \frac{a}{12 \cdot 30 \cdot 56}\zeta_0^6\right). \end{cases}$$

Setzt man diese Werte in (45) ein, faßt die Glieder mit $a\frac{\zeta^2}{\zeta_0^2}$, $b\frac{\zeta^4}{\zeta_0^4}$ usw. bzw. den Produkten dieser Größen zusammen und beachtet, daß der maximale in Frage kommende Wert von ζ nach (11) angenähert gleich π ist, so sieht man leicht, daß die Faktoren jener Glieder bzw. ihrer Produkte stets kleiner als 1 sind, die Reihe (45) daher in dem benutzten Bereich sicher konvergiert, falls (23) konvergiert.

Damit ist die Funktion $u(\zeta)$ und nach (43) auch $v(z)$ gefunden und dadurch mittels (36a) die Gleichung der Meridiankurve der Elektronenbahnen $r = r(z)$ ermittelt.

7. Für die e/m-Bestimmung ist nun nur noch die Berechnung der Brennpunkts- bzw. Ausgangspunktskoordinate, d. h. derjenigen beiden Werte $\pm z_1$ von z erforderlich, für die $r = 0$ wird. Dazu muß in (36a) der cos Null, also sein Argument $= \pm\frac{\pi}{2}$ werden:

$$(47)\quad \begin{cases} \int_0^{\pm z_1} v\,dz = \frac{\omega}{w_0}\int_0^{\pm z_1} u\,dz = \pm\frac{\pi}{2} \\ \qquad = \pm\frac{\omega}{w_0} z_1\left[1 - \frac{\alpha}{3}\frac{z_1^2}{z_0^2} - \frac{\beta}{5}\frac{z_1^4}{z_0^4} - \frac{\gamma}{7}\frac{z_1^6}{z_0^6} - \cdots\right]. \end{cases}$$

Damit ist die gesuchte Beziehung zwischen z_1 und η (das in ω und damit auch in den Koeffizienten $\alpha, \beta \ldots$ steckt), die beim inhomogenen Felde an die Stelle von Gleichung (1) zu treten hat, gefunden. Zwecks Auflösung nach η setzen wir zur Abkürzung

$$(48)\qquad \frac{2}{\pi}\frac{\omega}{w_0} z_1 = p,$$

so daß

$$\zeta_0 = p \cdot \pi \frac{z_0}{z_1} \tag{49}$$

wird. Setzen wir dies, sowie die Ausdrücke (46) für die Koeffizienten α, β ... in (47) ein, so geht sie über in

$$1 = p[1 - Ap^2 + Bp^4 - Cp^6 + Dp^8 - \ldots] \tag{50}$$

mit den Koeffizienten

$$\left\{\begin{aligned}
A &= \frac{2\pi^2}{5!}\left[a\frac{z_1^2}{z_0^2} + \frac{2}{7}\left(b - \frac{a^2}{2}\right)\frac{z_1^4}{z_0^4} + \frac{5}{42}(c - ab)\frac{z_1^6}{z_0^6}\right.\\
&\qquad \left. + \frac{2}{33}\left(d - ac - \frac{b^2}{2}\right)\frac{z_1^8}{z_0^8} + \ldots\right];\\
B &= \frac{2\pi^4}{7!}\left[a\frac{z_1^2}{z_0^2} + \frac{1}{6}(b - 3a^2)\frac{z_1^4}{z_0^4}\right.\\
&\qquad \left. + \frac{1}{22}\left(c - \frac{17}{3}ab + \frac{7}{3}a^3\right)\frac{z_1^6}{z_0^6} + \ldots\right];\\
C &= \frac{2\pi^6}{9!}\left[a\frac{z_1^2}{z_0^2} + \frac{6}{55}\left(b - \frac{53}{6}a^2\right)\frac{z_1^4}{z_0^4} + \ldots\right];\\
D &= \frac{2\pi^8}{11!}\left[a\frac{z_1^2}{z_0^2} + \ldots\right].
\end{aligned}\right. \tag{51}$$

Die Auflösung von (50) nach p wird sehr vereinfacht dadurch, daß die Koeffizienten A, B, C, D sehr klein sind; z. B. wird mit den Zahlenwerten (27):

$A = 0{,}00257$; $B = 0{,}00057$; $C = 0{,}000077$; $D = 0{,}0000066$.

Man kann daher in (50) die mit A, B ... multiplizierten Potenzen von p näherungsweise gleich 1 setzen und erhält mit einem Fehler von der Größenordnung A^2 (bei obigem Beispiel weniger als 1/100000):

$$p = \frac{2}{\pi}\frac{\omega}{w_0}z_1 = \frac{\eta \mathfrak{H}_0 l}{2\pi w_0} = \frac{1}{1 - A + B - C + D - \ldots} \tag{52}$$

oder, unter Benutzung von (12):

$$\eta = \frac{2\pi v}{l\overline{\mathfrak{H}}}\cos\alpha \tag{53}$$

mit

$$\overline{\mathfrak{H}} = \mathfrak{H}_0(1 - A + B - C + D - \ldots) = \mathfrak{H}_0 \cdot K. \tag{54}$$

Das Endergebnis ist also das, daß bei inhomogenem Magnetfeld sich als Beziehung zwischen η, v, $\mathfrak{H}$ und l die gleiche Formel wie beim homogenen Magnetfeld (Gleichung 1) ergibt, falls man für die Feldstärke den durch (54) definierten Mittel-

wert $\overline{\mathfrak{H}}$, d. i. den Maximalwert $\mathfrak{H}_0$, multipliziert mit einem Faktor K, einsetzt. Dieser Faktor berechnet sich aus (51), bei Vernachlässigung der Glieder mit Potenzen oder Produkten von $a, b \ldots$ (Fehler bei Verwendung der Zahlenwerte (27) $< \frac{1}{100000}$) zu

$$(55)\quad \left\{\begin{aligned} K &= 1 - A + B - C + D - \ldots \\ &= 1 - 2!\left(\frac{\pi^2}{5!} - \frac{\pi^4}{7!} + \frac{\pi^6}{9!} - \frac{\pi^8}{11!} + \ldots\right) a\frac{z_1^2}{z_0^2} \\ &\quad - 4!\left(\frac{\pi^2}{7!} - \frac{\pi^4}{9!} + \frac{\pi^6}{11!} - \ldots\right) b\frac{z_1^4}{z_0^4} \\ &\quad - 6!\left(\frac{\pi^2}{9!} - \frac{\pi^4}{11!} + \ldots\right) c\frac{z_1^6}{z_0^6} \\ &\quad - 8!\left(\frac{\pi^2}{11!} - \ldots\right) d\frac{z_1^8}{z_0^8} \\ &\quad - \ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right.$$

Die Reihen, mit denen die Größen $a\frac{z_1^2}{z_0^2}$, $b\frac{z_1^4}{z_0^4}$ usw. multipliziert sind, lassen sich unter Benutzung der Reihe:

$$\frac{\sin\pi}{\pi} = 0 = 1 - \frac{\pi^2}{3!} + \frac{\pi^4}{5!} - \frac{\pi^6}{7!} + \ldots$$

leicht zu geschlossenen Ausdrücken summieren; man erhält so schließlich:

$$(55a)\quad \left\{\begin{aligned} K &= 1 - \left(\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2}\right) a\frac{z_1^2}{z_0^2} - \left(\frac{1}{5} - \frac{4}{\pi^2} + \frac{4!}{\pi^4}\right) b\frac{z_1^4}{z_0^4} \\ &\quad - \left(\frac{1}{7} - \frac{6}{\pi^2} + \frac{6!}{3!\,\pi^4} - \frac{6!}{\pi^6}\right) c\frac{z_1^6}{z_0^6} \\ &\quad - \left(\frac{1}{9} - \frac{8}{\pi^2} + \frac{8!}{5!\,\pi^4} - \frac{8!}{3!\,\pi^6} + \frac{8!}{\pi^8}\right) d\frac{z_1^8}{z_0^8} - \ldots \end{aligned}\right.$$

oder

$$(55b)\quad \left\{\begin{aligned} K &= 1 - 0{,}1307\, a\frac{z_1^2}{z_0^2} - 0{,}0411\, b\frac{z_1^4}{z_0^4} - 0{,}0179\, c\frac{z_1^6}{z_0^6} \\ &\quad - 0{,}0095\, d\frac{z_1^8}{z_0^8} - \ldots \end{aligned}\right.$$

Zu genau denselben Formeln gelangt man übrigens auch, wenn man in (47) für ν an Stelle der Reihe (45) die nach dem Iterationsverfahren gewonnene Näherungsgleichung (42) einsetzt.

Wir haben so für K eine Reihe gefunden, die sehr schnell konvergiert, denn sie entsteht aus der Reihe (23) durch Multiplikation von deren Gliedern mit Faktoren, die nicht nur

klein gegen 1 sind, sondern auch, wie man am besten aus der Form (55) erkennt, mit wachsender Gliednummer dauernd abnehmen. Man kommt deshalb praktisch mit ganz wenigen Gliedern aus; z. B. geben die Zahlenwerte (27)

$$K = 1 - 0{,}001816 - 0{,}000213 - 0{,}000036 - 0{,}000004,$$

so daß hier schon das erste Glied nach der Eins K auf etwa $0{,}25\,‰$ genau gibt und Hinzunahme des nächsten Gliedes den Fehler auf $0{,}04\,‰$ herabdrückt.

Die Kleinheit der Faktoren, mit denen in der Formel für K die Größen $a\frac{z_1^2}{z_0^2}$ usw. multipliziert sind, ist wichtig für die Beurteilung der Genauigkeit der in Rede stehenden Methode zur e/m-Bestimmung, weil danach die Inhomogenität des Feldes auf das Endresultat nur einen verhältnismäßig kleinen Einfluß hat und deshalb nicht sehr genau bekannt zu sein braucht. Für die Demonstration der Methode vor einem größeren Kreise hat das den Vorteil, daß man im Interesse der Sichtbarkeit des Fluorescenzschirmes mit einer relativ kurzen und weiten Spule auskommt; beispielsweise erhält man mit $\frac{R}{z_0} = \frac{1}{4}$, $\frac{z_1}{z_0} = \frac{2}{8}$, wo die Feldstärke in dem benutzten Bereich schon etwa 8 Proz. von ihrem Maximalwerte $\mathfrak{H}_0$ abweicht:

$$K = 1 - 0{,}0048 - 0{,}0009 - 0{,}0002,$$

begeht also, wenn man statt $\overline{\mathfrak{H}}$ einfach $\mathfrak{H}_0$ setzt, nur einen Fehler von etwa 0,6 Proz.

8. Überblicken wir noch einmal die Ableitung der Formeln auf die dabei begangenen Vernachlässigungen hin, so ist zusammenfassend zu sagen, daß die dadurch bewirkten Fehler des Endresultats bei einer den Zahlenwerten (27) entsprechenden Spule von der Größenordnung einiger Hundertstel Promille sind bis auf die von der endlichen Öffnung des Bündels herrührenden, die nach Gleichung (30a) und (33) einige Zehntel Promille betragen können. Wenn nun auch bei dem derzeitigen Stande der Technik der Meßmethode diese Fehler wesentlich kleiner als die zu erwartenden Meßfehler sind, so sei doch im Hinblick auf die Möglichkeit einer Verfeinerung der Meßtechnik gezeigt, wie dieser letztere Fehler in Rechnung gesetzt werden kann.

Der Weg ist der gleiche, wie in § 5 bei der Abschätzung des Fehlers eingeschlagen: man setzt in den Gleichungen (28a) und (28c) in den r^2 enthaltenden Korrektionsgliedern für r die Näherungslösung $r = r_0 \cos \frac{\omega}{w_0} z$; (28c) enthält dann auf der rechten Seite eine Funktion nur von z und liefert durch Integration in bekannter Weise $\dot{z}^2$. Dann läßt sich aus (28a) und (28c) mittels der Formel:

$$\ddot{r} = \frac{d^2 r}{dz^2} \dot{z}^2 + \frac{dr}{dz} \ddot{z}$$

die Zeit eliminieren und man erhält so für $r(z)$ eine Differentialgleichung von der Form (35), nur mit dem Unterschied, daß an die Stelle der Funktion $h(z)$ die Funktion

$$(56) \quad \begin{cases} H(z) = h(z) \\ \quad + \frac{r_0^2}{2} \left[\frac{\omega^2}{w_0^2} \left(h(z) - h(z_1) \right) + \frac{\omega}{w_0} \sin 2 \frac{\omega}{w_0} z \cdot h'(z) + \ldots \right] \end{cases}$$

tritt. Man hat dementsprechend in den Entwicklungen der §§ 6 und 7 nur h durch H zu ersetzen und erhält so nach etwas langwieriger, aber nicht weiter schwieriger Rechnung schließlich an Stelle des Faktors K einen neuen Wert K' von der Form:

$$(57) \qquad K' = K + \frac{r_0^2}{z_1^2} \left(A_1 a \frac{z_1^2}{z_0^2} + B_1 b \frac{z_1^4}{z_0^4} + \ldots \right).$$

Wir begnügen uns mit der Angabe des Koeffizienten des ersten, offenbar weitaus größten der hinzukommenden Glieder[1]):

$$(58) \qquad A_1 = \frac{\pi^2}{12} - \frac{1}{8} = + 0{,}6975 \approx 0{,}7.$$

Mit den Zahlenwerten (27) und $\frac{r_0}{z_1} = 0{,}1$ ist also die hinzukommende Korrektion

$$0{,}7 \cdot 0{,}1^2 \cdot 0{,}0139 \approx 0{,}0001.$$

Der bei der Vernachlässigung der höheren Potenzen von r begangene Fehler ist also noch wesentlich geringer als die Abschätzung (Gleichung 30a und 33), die ja nur eine obere Grenze lieferte, ergab; er kann nach (57) und (58) bis auf einige Hundertstel Promille korrigiert werden, so daß damit

1) Dementsprechend sind in Gleichung (56) die Glieder, die a nicht enthalten, von vornherein weggelassen und nur durch ... angedeutet worden.

die Endformel (57) in Verbindung mit (53), (54) und (55) unter Berücksichtigung aller Fehler bei den zugrunde gelegten Zahlenwerten als auf einige Hundertstel Promille genau angesehen werden kann.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Bewegungsgleichungen eines Elektrons im axialsymmetrischen, im übrigen aber beliebig inhomogenen magnetischen und elektrostatischen Felde abgeleitet (Gleichungen 7a bis 7c).

2. Es wurde der Satz bewiesen, daß in einem derartigen Felde ein von einem Punkte der Symmetrieachse parallel zu ihr ausgehendes, genügend enges Kathodenstrahlbündel stets wieder in einem Punkte (Brennpunkte) vereinigt wird.

3. Für ein angenähert homogenes, in Form einer Potenzreihe gegebenes Magnetfeld wurden durch Integration der Bewegungsgleichungen nach einem Näherungsverfahren die Bahnkurven der Elektronen ermittelt (Gleichungen 36a, 43, 45, 46) und daraus

4. im Hinblick auf die vom Verfasser angegebene Methode der e/m-Bestimmung der Abstand zwischen Ursprung und Brennpunkt des Bündels mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstel Promille berechnet.

Jena, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 18. Oktober 1926.)

7. *Magnetische Ablenkung der Spektrallinien;* *von W. Wien*

(Hierzu Tafel X)

In einer früheren Arbeit[1]) hatte ich gezeigt, daß die geladenen Träger der Spektrallinien in einem elektrischen Felde im hohen Vakuum, in welchem keine merklichen Umladungen mehr stattfinden, so abgelenkt werden, daß man auf einem mit spaltlosem Spektrographen aufgenommenen Spektrogramm feststellen kann, welche Linien von geladenen und welche von ungeladenen Teilchen ausgesandt werden. Die Anordnung war im wesentlichen dieselbe, wie ich sie bei den Messungen der Abklingung verwandt hatte. Ein Kanalstrahl geht aus der Entladungsröhre durch einen engen Spalt von geringer Tiefe in das hohe Vakuum, wo keine in Betracht kommende Zahl von Zusammenstößen mehr stattfinden kann. Die vorher bei höherem Druck zum Leuchten erregten Teilchen klingen im hohen Vakuum nach dem Exponentialgesetz ab und sind daher auf ihrem Wege nur auf einer Strecke sichtbar, deren Länge von der Geschwindigkeit abhängt.

Für die elektrische Ablenkung gehen nun die Strahlen durch einen kleinen Kondensator von 2 mm Länge, dessen Entfernung vom Austrittsspalt der Kanalstrahlen $^1/_2$ mm beträgt, so daß die Lichtaussendung der bewegten Kanalstrahlteilchen auch hinter dem Kondensator noch beträchtlich ist.

Auf diese Weise hat sich nachweisen lassen, daß die Linien der Balmerserie, die Quecksilberlinien und die sogenannten Bogenlinien der Sauerstoffs und Stickstoffs von ungeladenen Teilchen, die sogenannten Funkenlinien der letztgenannten Gase von geladenen ausgesandt werden.

Zweifelhaft bleibt bei dieser Beobachtung, ob die abgelenkten Spektrallinien von einfach oder mehrfach geladenen

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.

Teilchen herrühren. Wenn man die Natur der Träger der Lichtemission vollständig bestimmen will, so muß die spezifische Ladung gemessen werden, die bekanntlich die Ausführung der Messung der elektrischen und der magnetischen Ablenkung erfordert. Aus diesem Grunde habe ich außer der elektrischen Ablenkung mit einer besonderen Anordnung auch die magnetische beobachtet.

Die magnetische Ablenkung der Spektrallinien ist schwieriger zu erhalten als die elektrische. Für die letztere ist nur ein genügend kurzer Kondensator erforderlich, der, möglichst nahe am Austrittsspalt der Kanalstrahlen angebracht, die geladenen Teilchen ablenkt, bevor die Lichtaussendung aufgehört hat.

Bei der magnetischen Ablenkung dagegen wird der Strahl senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien abgelenkt. Es kann also der Magnet nicht einfach so aufgestellt werden, daß die Kraftlinien senkrecht zum Strahl und zur Beobachtungsrichtung laufen, weil dann die Ablenkung in der letzteren erfolgen würde.

Zunächst wurden Versuche in der Weise angestellt, daß ein kleiner Spiegel unmittelbar am austretenden Kanalstrahl unter 45° angebracht war, der den Strahl in die Beobachtungsrichtung warf. Die Anordnung erwies sich jedoch als zu lichtschwach.

Es wurde nun dazu geschritten, den einen Magnetpol für die Beobachtung zu durchbohren. Um nicht zu viel Licht zu verlieren, mußte der der Magnetpol möglichst kurz sein und es wurde daher ein Hufeisenelektromagnet gewählt und auf seine Enden Eisenpole von 15 cm Länge und 8 cm Breite und Höhe gesetzt. Die Pole waren abgeschrägt, so daß eine kreisförmige Polfläche von 4 cm Durchmesser übrig blieb. Der Abstand der beiden Polflächen war 16 mm. Der eine Magnetpol war konisch durchbohrt, indem die Öffnung in der Polfläche 1 cm, am anderen Ende des Polstückes 3 cm Durchmesser hatte. Auf diese Weise wurde ohne erhebliche Schwächung des Magnetfeldes erreicht, daß die Öffnung des von dem Kanalstrahl ausgesandten Lichtbündels die Kollimatorlinse ausfüllte.

Da der aus dem engen Spalt in das hohe Vakuum austretende Kanalstrahl selbst als optischer Spalt diente, so mußte

er sich im Brennpunkt der Kollimatorlinse befinden. Diese Anordnung war getroffen, so lange ein Quarzspektrograph mit einem Prisma, der für meine Messungen der Abklingung verwendet worden war, benutzt wurde. Das Kollimatorrohr war so kurz abgeschnitten, daß es zur Justierung nahe an den durchbohrten Magnetpol herangeschoben werden konnte. Die Dispersion dieses Spektrographen war indessen für die Trennung der Stickstofflinien und Banden zu klein und an seiner Stelle wurde daher ein großer Triplettspektrograph mit drei großen Steinheilschen Flintprismen verwendet. Bei diesem erwies es sich als zweckmäßiger, den Kanalstrahl durch den durchbohrten Magnetpol hindurch mit Hilfe einer sehr lichtstarken achromatischen Linse auf die Brennebene des Spektrographenobjektivs abzubilden (Fig. 1).

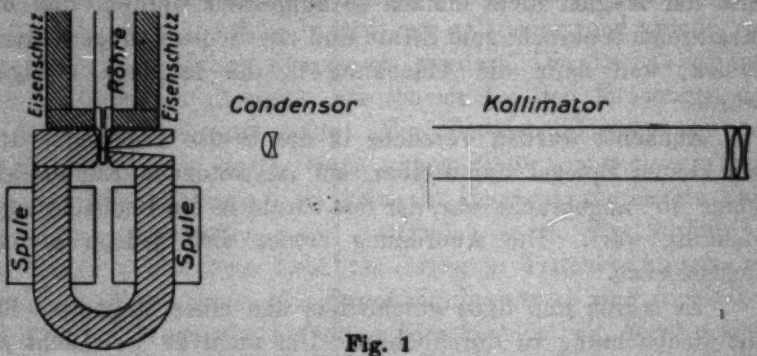


Fig. 1

In der Figur sieht man die Anordnung des Apparats. Um die Kanalstrahlenröhre ist ein Eisenschutz gelegt, damit die Entladung nicht zu sehr durch die magnetischen Kräfte beeinflußt wurde. Die durchbohrte Kathode ist aus Eisen mit einem Aluminiumblech nach der Entladungsseite. Die Kanalstrahlen fallen auf ein Messingblech von 1 mm Stärke, in das ein Spalt von 2,5 mm Länge und 0,2 mm Breite geschnitten ist.

Wie bei meinen früheren Versuchen kann man die Kanalstrahlen durch diesen Spalt in ein hohes Vakuum treten lassen, das durch die Wirkung einer Gaedeschen Stahldiffusionspumpe aufrecht gehalten wird.

Da das magnetische Feld trotz dem Eisenschutz etwas auf die Kathodenstrahlen einwirkt und diese an die Seitenwand

der Kanalstrahlenröhre lenkt, so wurde ein Porzellanrohr benutzt, das die von den auftreffenden Kathodenstrahlen hervorgerufene Erhitzung verträgt, ohne zu zerspringen.

Die Aufnahmen ergeben dieselben magnetischen Ablenkungen, wie sie sich bei der elektrischen gezeigt hatten.

Bekanntlich ist die magnetische Ablenkung

$$y_m = A \frac{e}{m v},$$

die elektrische

$$y_e = B \frac{e}{m v^2}.$$

Hier sind A und B Konstanten, die von den Abmessungen und der Stärke der Felder abhängen, e/m ist die spezifische Ladung, v die Geschwindigkeit der Kanalstrahlteilchen.

Setzen wir die spezifische Ladung $\frac{e}{m} = s$, so ist für zwei verschiedene Teilchenarten

$$y'_m = A \frac{s'}{v'} \quad \text{und} \quad y''_m = A \frac{s''}{v''},$$

woraus sich

$$\frac{y_m'}{y_m''} = \frac{s' v''}{v' s''}$$

ergibt und ebenso

$$\frac{y_e'}{y_e''} = \frac{s' v''^2}{v'^2 s''}.$$

Quadrieren wir die erste Gleichung und dividieren sie durch die zweite, so erhalten wir

$$\frac{y_m'^2 y_e''}{y_m''^2 y_e'} = \frac{s'}{s''}, \quad \frac{v'}{v''} = \frac{s'}{s''} \frac{y''_m}{y'_m}.$$

Wenn für zwei Spektrallinien sowohl die elektrische wie die magnetische Ablenkung dieselbe ist, also wenn $y_m' = y_m''$, $y_e' = y_e''$ sind, dann ist auch $s' = s''$ und $v' = v''$.

Dies ist nun für die Funkenlinien des Sauerstoffs und des Stickstoffs und für die verschiedenen negativen Banden des Stickstoffs der Fall, so daß wir annehmen können, daß diese jeweils von denselben Trägern ausgesandt werden.

Dagegen war die elektrische Ablenkung für die Banden größer als für die Funkenlinien. Ein Vergleich beider schien daher von Interesse zu sein.

Die Ausmessung der Ablenkung einer Linie stößt auf

Schwierigkeiten, weil sie entsprechend der bekannten ungleichmäßigen Ablenkung der Kanalstrahlen, die eine Folge der verschiedenen Geschwindigkeiten ist, ebenfalls ungleichmäßig erfolgt. Man muß deshalb die maximalen Ablenkungen wählen. Die Ausmessung zeigte, daß die magnetischen Ablenkungen der Banden und Funkenlinen des Stickstoffs annähernd gleich groß waren, während die elektrische Ablenkung der Banden ungefähr das Doppelte der der Linien betrug.

Beziehen wir s' auf die Linien, s'' auf die Banden, so ist

$$y'_{=} = y''_{=}, \qquad y''_{\cdot} = 2y'_{\cdot}.$$

Hieraus folgt

$$s' = 2s'', \qquad v' = 2v''.$$

Wenn die Linien von den Atomen, die Banden von den Molekülen ausgesandt werden, so ist $2m' = m''$ und aus $s' = 2s''$ folgt $e' = e''$, so daß, wenn die Linien vom einfach geladenen Atom ausgesandt werden, die Banden vom einfach geladenen Molekül ausgehen.

Das Ergebnis $v' = 2v''$ stimmt jedoch nicht mit den Ergebnissen von Rau[1]) überein, der $v' = \sqrt{2}v''$ findet, liegt vielmehr in der Richtung der Beobachtung von v. Dechend[2]), der beobachtete, daß Moleküle unter Umständen von einer geringeren Spannung beschleunigt werden als die Atome.

Wie bei der elektrischen Ablenkung ist die magnetische Ablenkung der Funkenlinie des Stickstoffs weniger deutlich auf der photographischen Platte zu sehen, wie die der Funkenbanden. Auf allen Platten tritt die Ablenkung der starken Bande 428 besonders deutlich hervor.

Fig. 2, Taf. X, zeigt die magnetische Ablenkung. Abgelenkt erscheinen hier die Linien 443; 453 und die Banden 427,8; 470,5.

Hr. Werkmeister Knöllinger hat auch bei dieser Untersuchung in dankenswerter Weise mitgewirkt.

München, Physik. Institut der Univ., Oktober 1926.

1) H. Rau, Ann. d. Phys. 73. S. 269. 1924.

2) H. v. Dechend u. W. Hammer, Verh. d. D. Phys. Ges. 1911, S. 203.

(Eingegangen 19. Oktober 1926)

8. *Kathodenzerstäubungsprobleme.*

(II. Mitteilung)

Die Kathodenzerstäubung in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen;

von Erich Blechschmidt

(Jenaer Dissertation)

(Hierzu Tafel XI)

1. Zweck und Anlage der Arbeit

Die kathodische Zerstäubung von Metallelektroden im Glimmstrom ist von einer großen Anzahl von Arbeiten untersucht worden, deren Ergebnisse erstmalig von V. Kohlschütter (1) zusammengefaßt wurden, und die, abgesehen von den in den letzten Monaten erschienenen Arbeiten von Güntherschulze (2), keine wesentliche Ergänzung oder Berichtigung erfahren haben. Diese letztgenannten Untersuchungen erschienen erst bei Abschluß dieser Versuche. Sie sind im folgenden an den einschlägigen Stellen kurz erwähnt, ausführlicher wird in der anschließenden Arbeit von A. v. Hippel zu ihnen Stellung genommen. Aus den älteren Messungen läßt sich aus zwei Gründen kein klares Bild von den inneren Zusammenhängen gewinnen: einmal war ein großer Teil der Untersuchungen infolge unzureichender Apparaturen und undefinierter Betriebsverhältnisse — beide Mängel waren zumeist begründet durch den damaligen Stand der Forschungsmöglichkeiten — nicht in der Lage, vollkommen einwandfreie Resultate zu liefern; andererseits wurden stets nur einige Punkte beachtet, während andere für den Zerstäubungsvorgang gleichwichtige Parameter in ihrer Bedeutung nicht erkannt und daher nicht beobachtet wurden, und so konnte kein Resultat mit Sicherheit an das andere anschließen.

Aufgabe dieser Arbeit war es, unbeeinflußt durch irgendwelche theoretische Vorstellungen, die Kathodenzerstäubung in

Abhängigkeit von möglichst allen Betriebsbedingungen experimentell zu untersuchen, und so eine einwandfreie Grundlage für die Klärung der physikalischen Vorgänge zu schaffen. Unter Betriebsbedingungen im weitesten Sinne sind dabei zu verstehen: 1. Die tatsächlichen Betriebsbedingungen: Spannung, Stromstärke und Gasdruck. 2. Die sich damit zwangsläufig einstellenden Sekundärfaktoren: Lage und Größe des Kathodendunkelraumes und die Temperatur der Elektroden und des Gasraumes. 3. Die geometrischen Daten der Zerstäubungsanordnung: Form des Zerstäubungsraumes, Gestalt, Größe und Abstand der Elektroden, Lage der Auffangplatten. 4. Gas und Kathodenmaterial.

Zur quantitativen Verfolgung der Zerstäubungsvorgänge hat man zwei Möglichkeiten: 1. Die Feststellung des Gewichtsverlustes der Kathode; 2. die Messung der von der Kathode emittierten Teilchen an definierter Stelle im Zerstäubungsraum. Die erste Methode hat folgende Nachteile: Auf der Kathode bedingen zunächst vorhandene Oxydschichten und sonstige Verunreinigungen einen Zerstäubungsverzug, so daß man nicht in der Lage ist, den Anlaufvorgang von der regulären Zerstäubung zu trennen; bei Beobachtung des Zerstäubungsniederschlages kann dieser Fehler durch zeitweises Abdecken der Auffangplatten vermieden werden. Außerdem wurde festgestellt, daß ein Teil des zerstäubten Metalls zur Kathode zurückkehrt (1) u. (3). Darum wurde in vorliegender Arbeit die zweite Methode gewählt, obwohl der Nachteil in Kauf genommen werden mußte, daß die aufgefangene Menge des zerstäubten Materials nur einen Teil der von der Kathode abgestoßenen Zerstäubungspartikel darstellt. Auch sind hier Einzeluntersuchungen in größerer Anzahl erforderlich, die über die Ausbreitung der Zerstäubungsprodukte und eine Reihe von Erscheinungen in der Ausbreitungsbahn Aufschluß geben können.

Die in einem bestimmten Abstand von der Kathode pro Zeit- und Flächeneinheit aufgefangene Menge des zerstäubten Materials wurde mit einer Sartoriuswage von 20 g Maximalbelastung bei einer Meßgenauigkeit von 0,02 mg festgestellt. (Es sei hier darauf hingewiesen, daß bei dieser Wage infolge hoher Empfindlichkeit gegen elektrostatische Aufladungen durch den zu wägenden Gegenstand besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich sind.)

Die niedergeschlagene Zerstäubungsmenge wird künftig als Beschlagsintensität I_s bezeichnet. Sie wurde auf Schichtdicken umgerechnet und in $\mu\mu$ ausgedrückt unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des zerstäubten Materials über die ganze gegenüber den Elektroden kleine Auffangplatte; die Zulässigkeit dieser Annahme wurde mit einem Stufenphotometer nach Pulfrich[1]) in weiten Grenzen bestätigt. Außerdem wurde das spezifische Gewicht des zerstäubten Materials dem normalen Werte gleichgesetzt.

Um die eigentlichen Ursachen der Zerstäubung unbeeinflußt von Nebenerscheinungen beobachten und eine entsprechende Versuchsanordnung entwickeln zu können, war die Untersuchung der geometrischen und sekundären Einflüsse vorwegzunehmen.

2. Die Abhängigkeit von den geometrischen Daten der Versuchsanordnung

a) Die bisherigen Kenntnisse

Systematische Messungen über die Abhängigkeit der Zerstäubungsvorgänge von den *geometrischen Daten der Versuchsanordnung* liegen bisher nicht vor. Man ist hier lediglich angewiesen auf einige zufällige Beobachtungen in einer Reihe von älteren Arbeiten. Aus ihnen läßt sich ganz allgemein erkennen, daß der Abstand der Gefäßwände für die Ausbildung der Glimmentladung (Dunkelraumdicke, Gasdruck usw.) und damit für die erzielten Zerstäubungswerte von Bedeutung ist (1), (4), (5). Zum Teil kann diese Abhängigkeit offenbar auf Wandaufladungen zurückgeführt werden (6), (7). Einen entsprechenden Einfluß übt auch die Flächengröße und Form der Elektroden aus (1), (6), (7), (8), (9). Auch scheint sekundär die Lage der Auffangplatten zum Dunkelraum für die Niederschlagsbildung wesentlich zu sein (10), (11). Die Beobachtungen stehen teilweise in Widerspruch zueinander; es ist das auf den eingangs bereits erwähnten Umstand zurückzuführen, daß einer Anzahl von Parametern der Glimmentladung nicht die ihnen für die Zerstäubung zukommende Bedeutung beigemessen wurde.

---

1) Hrn. Prof. Pulfrich sei für das freundlichst zur Verfügung gestellte Photometer auch an dieser Stelle bester Dank ausgesprochen.

b) Die Versuchsanordnung

Für die Apparatur war großer Abstand der Gefäßwandungen erwünscht und selbstverständlich Vermeidung jeder Verunreinigung des Zerstäubungsraumes durch Fremdgase und Dämpfe. Für die folgenden Versuche wurde darum als *Zerstäubungsgefäß* eine Anordnung verwendet, die der von Rümelin (12) beschriebenen

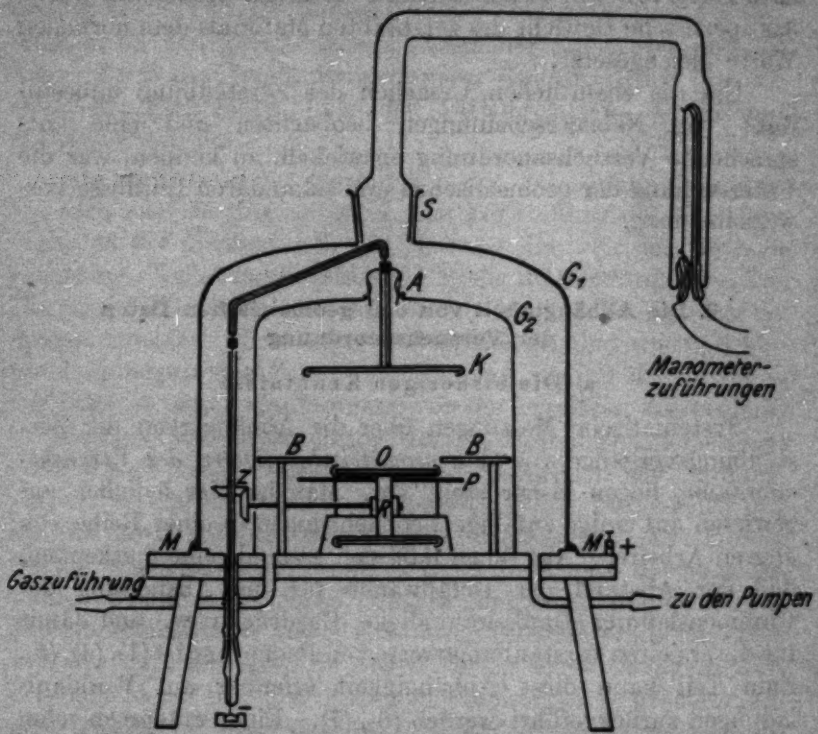


Fig. 1. Zerstäubungsgefäß für die Voruntersuchungen

ähnlich war. Auf eine Messingplatte *M* aufgeschliffen und mit Ramseyfett gedichtet, saß eine Glasglocke *G* 1, mit oberem Schliff *S* versehen für einen Manometeranschluß (Fig. 1). In ihr befand sich eine zweite Glocke *G* 2 zum Abhalten von Fettdämpfen usw., in der sich der eigentliche Zerstäubungsprozeß abspielte. Sämtliche Zuführungen erfolgten durch die Grundplatte hindurch mittels Messingrohren, die zur Verbindung mit den übrigen Apparaturteilen mit Schliffansätzen versehen waren. In die innere Glocke führte lediglich die Gaszuleitung.

Abströmen konnte das Gas durch einen Aufsatz *A* auf der oberen Glockenöffnung, der gleichzeitig die Kathode *K* zu tragen hatte. Diese hatte für alle Messungen eine Größe von 12 cm Durchmesser und war einseitig mit Tempaxglas (Schott u. Gen., Jena) oder Hartporzellan (Berliner Porzellanmanufaktur) abgedeckt, um eine rückwärtige Zerstäubung zu verhindern. Alle Stromzuführungen zur Kathode waren verglast. Als Anode diente die Grundplatte, auf der die Vorrichtungen zum Tragen der Auffangplatte aufgestellt waren.

Für eine Reihe von Messungen war die Herstellung mehrerer Schichten kurz hintereinander ohne Öffnung der Apparatur er-

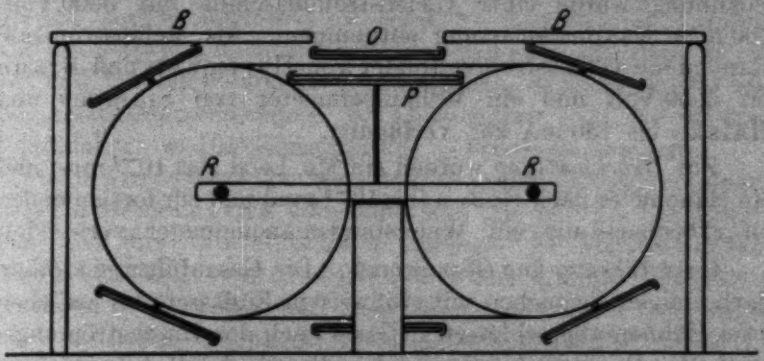


Fig. 2. Drehanordnung für Mehrfachbestäubung

forderlich. Zu diesem Zweck wurde eine *Drehvorrichtung* mit Haltern für 6 Auffangplatten konstruiert. Auf ein Stahlband wurden in regelmäßigen Abständen 6 Metalldrähte von der Länge eines Objektträgers gelötet, mit Fassungen an den Enden zum Einschieben der als Auffangplatten verwendeten Objektträger *O* (Fig. 1 und 2). Das Band lief über zwei Messingräder *R*, deren eine Achse von einem Schliff mittels Kegelzahnradübersetzung *Z* von außen gedreht werden konnte. Das ganze war gegen die Kathode durch eine Blende *B* vom Querschnitt der inneren Glocke abgedeckt mit Ausnahme eines Ausschnittes *O* von der Größe einer Auffangplatte. Die zu bestäubende Platte mußte unter diese Öffnung gedreht werden. Ein Eindringen von Zerstäubungsteilchen in diesen Mechanismus wurde durch eine zweite Glasplatte *P* dicht unterhalb des zu bestäubenden Objektträgers verhindert. Auf diese Weise war gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, ein Exponieren der Platten für die Dauer

des Anlaufvorganges zu vermeiden. — Dem gleichen Zweck diente, soweit die hier beschriebene Anordnung nicht verwendet wurde, eine an einer Magnetnadel befestigte Glimmerscheibe, die von einem Elektromagneten außerhalb der Versuchsanordnung in der gewünschten Lage gehalten werden konnte. Beim Abschalten des Magneten stellte sich die Nadel in das Erdfeld ein und gab damit die Auffangplatte frei. Eine Verzerrung des Glimmlichts fand durch die Magnetnadel dann in keiner Weise statt.

Als Pumpenaggregat dienten Quecksilberdampfstrahl- und Diffusionspumpe mit rotierender Ölpumpe als Vorvakuum. Die Spannung wurde einer Gleichstrommaschine mit 5000 Volt, 100 m/A Maximalbelastung entnommen. Als Meßinstrumente standen ein Gleichstromvoltmeter von Hartmann und Braun bis 5000 Volt und ein Milliamperemeter von Siemens und Halske bis 150 mA zur Verfügung.

Zur *Druckmessung* wurden ein Mc. Leod (bis 10^{-4} mm) und ein Manometer nach Reden (bis 10^{-3} mm) und zur fortlaufenden Druckbeobachtung ein Widerstandsmanomometer verwendet.

Gaszuführung und Gasreinigung. Die Gaszuführung erfolgte nach einigen Versuchen mit stoßweisem Einlassen des zwischen zwei Hähnen abgeschlossenen Gases nach der Durchströmungsmethode. Es wurde hierzu eine Kapillare benutzt, die mit einem Vorratsgefäß mit Manometer zur Regulierung des Vordruckes und damit der Durchströmungsgeschwindigkeit verbunden war. Für Wasserstoff kam auch ein Palladiumrohr (Phönix-Rudolstadt) zur Anwendung, wobei die Durchströmungsgeschwindigkeit durch verschiedene Heizung des Palladiums reguliert wurde, jedoch reichte die Diffusionsgeschwindigkeit zur Aufrechterhaltung hoher Drucke nicht aus.

An Gasen wurden Wasserstoff, Argon und Stickstoff verwendet. Die Erzeugung von Wasserstoff erfolgte nach dem von Niese (13) ausgebauten Gaedischen Prinzip (14), das spektral reinen Wasserstoff liefern sollte. Verbessert wurde die Anordnung durch dauernde Aufrechterhaltung der Polarisation. Nach späteren Beobachtungen sollten im Wasserstoff trotzdem noch Spuren von Verunreinigungen enthalten sein. Er wurde deshalb außerdem durch gesättigte Kaliumpermanganatlösung zur Absorption von Arsen-, Schwefel-, Kohlen- und Phosphorwasserstoff geleitet, und darauf in Chlorcalcium getrocknet. Über

glühenden Kupferspänen wurden vorhandene Sauerstoffreste beseitigt und schließlich Spuren von Feuchtigkeit beim Streichen über Phosphorpentoxyd entfernt.

Argon wurde in Bomben von der Linde-Eismaschinen-Gesellschaft, Höllriegelsgreuth, mit 98,8 Proz. Reinheitsgrad geliefert, während Stickstoff ebenfalls als Bombenstickstoff von der Firma C. Zeiss zur Verfügung gestellt wurde.

Soweit im folgenden nichts besonderes bemerkt ist, wurden die Beobachtungen an Silber in Wasserstoff vorgenommen.

c) Reproduzierbarkeit der Schichten

Zur Beurteilung von Meßergebnissen mußte zuvor festgestellt werden, inwieweit die Schichten reproduzierbar waren. Die Beobachtung hatte sich zu erstrecken auf 1. Einflüsse durch Art und Vorbehandlung der Auffangplatte. 2. Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung. 3. Abhängigkeit von der Bestäubungsdauer. 4. Die Konstanz der Betriebsbedingungen.

Zur Auswertung konnten nur einwandfreie Schichten herangezogen werden, deren Güte zum Teil von der Art der Unterlage und ihrer Vorbehandlung abhängt. Es wurden Objektträger von 76·26 mm Größe aus stets dem gleichen Spiegelglas (C. Zeiss, Jena) verwendet. Zur Reinigung wurde eine Reihe auch in der Zerstäubungsliteratur (15—20) erwähnter Methoden geprüft, von denen die folgende als bequemste und zugleich beste verwandt wurde: Kochen in Chromschwefelsäure, Abspülen in destilliertem Wasser, Trocknen mit einem Leinentuch und event. Abziehen mit Kollodium. Bei Benutzung einiger anderer Reinigungsverfahren, z. B. von Natronlauge, ließen sich keine guten Schichten erzielen. Auch waren einige optische handpolierte Gläser, wohl infolge ihrer Bearbeitung, zur Herstellung einwandfreier Schichten nicht brauchbar, eine Beobachtung, die auch bei der Firma C. Zeiss gemacht wurde.

Geringe Verunreinigungen des Versuchsgases (besonders mit Sauerstoff) verursachten nach Beobachtungen von Kohlschütter eine erhebliche Beeinflussung der Zerstäubungsintensität. Zur Vermeidung solcher Fehler wurden, wie oben erwähnt, die Schichten bei dauernd strömendem Gas hergestellt; zuvor wurde die Anordnung bis unter 10^{-4} mm Druck (Meßgrenze des Mc. Leod) evakuiert und mehrmals mit dem Versuchsgas durchspült.

Zur Beurteilung der Vergleichbarkeit von Schichten war zunächst die Beobachtung der Abhängigkeit der Beschlagsintensität I_d von der Zerstäubungsdauer t erforderlich, die zu folgendem Ergebnis führte:

1. *Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit von der Zerstäubungsdauer* $[I_d = f(t)]$ *zeigt einen linearen Verlauf mit der Zeit t, wenn man von einer Anlaufzeit* t_1 *absieht, deren Größe für die einzelnen Metalle und Versuchsgase verschieden ist.*

Die Anlaufzeit war am geringsten bei den Edelmetallen, wie Silber, Platin, Gold, und erreichte Maximalwerte für die unedlen Metalle, wie Kadmium, Zink u. a., wenn man von den Leichtmetallen Aluminium und Magnesium absieht. Diese Erscheinung ist offenbar auf Verunreinigungen und Oxydschichten zurückzuführen; Die Anlaufzeit stieg an bei verunreinigten Metallen, ebenso wenn die Kathoden durch längere Berührung mit der atmosphärischen Luft oxydiert waren. Eine Reihe von schlecht zerstäubenden Metallen zeigte außerdem über ihre ganze Fläche hin Fluoreszenz. Nach älteren Angaben von Stark (21) war das eine Folge von Metallverbindungen. Bezeichnend hierfür war die Tatsache, daß bei einigen dieser Metalle mit dem Verschwinden der Fluoreszenz gleichzeitig die normale Zerstäubung einsetzte (Kadmium). Daß die Fluoreszenz tatsächlich eine Folge von Verunreinigungen war, ging daraus hervor, daß sie bei fast allen Metallen auftrat, wenn (unter besonderen Verhältnissen, vgl. unten S. 1011) eine Funkenbildung auf der Kathode auftrat. Die betreffende Stelle leuchtete dann noch längere Zeit, bis allmählich im Verlaufe der Zerstäubung die Fluoreszenz wieder verschwand.

Sah man von der erwähnten Anlaufzeit ab, so zeigte sich, daß die Schichten innerhalb der Fehlergrenzen der Apparatur sehr genau reproduzierbar waren. Die möglichen Fehler lagen hauptsächlich in der Einregulierung der Betriebsbedingungen und in der Schichtdickenbestimmung begründet. Letztere wies einen Fehler von $\pm 0{,}01$ mg auf, d. h. für Silber würde das bei einer Gesamtfläche von etwa $18^1/_2$ qcm einen Fehler von ± 1 $\mu\mu$ bedeuten. Die Maschinenspannung konnte auf ± 1 Proz. bei hohen, ± 2 Proz. bei niedrigen Spannungen konstant gehalten werden; für die Stromstärke betrug der maximale Fehler etwa ± 5 Proz., da sich die Verhältnisse im Gasraum bei verschiedenen Messungen nicht genauer reproduzieren ließen.

Jedoch kompensierten sich die von Strom und Spannung herrührenden Fehler bis zu einem gewissen Grade, da eine Spannungssteigerung eine Stromabnahme zur Folge hatte. Der Gasdruck kam zumeist nur als abhängige Variable in Frage — bei vorgegebenem i und V ist er zwangsläufig festgelegt — und blieb auf ± 5 Proz. konstant.

d) Abhängigkeit von Gefäßform und Elektrodengröße

Die Messungen über den Einfluß der Gefäßwände wurden in der Weise ausgeführt, daß durch Einschieben von Glaszylindern in den Zerstäubungsraum dieser allmählich eingeengt wurde. Die Zylinder standen auf der Anode und wurden nach oben durch die Kathode abgeschlossen. Als Kathode fand stets dieselbe Silberplatte von 12 cm Durchmesser Verwendung; sie wurde mit Tempaxglasringen bis auf eine Fläche abgedeckt, die dem kleinsten jeweils zur Anwendung kommenden Zylinder entsprach. In der gleichen Weise wurde mit der Anode verfahren, um auch hier eine definierte Größe zu erhalten. Die Auffangplatten wurden so gewählt, daß sie stets wesentlich kleiner als die zur Verfügung stehende Kathodenfläche waren. Sie ruhten auf einem Glaszylinder in 6 cm Abstand von der Kathode. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate für verschiedene Größen von Kathode und Anode. *Dabei galten folgende konstante Werte*:

$$V = 1500 \text{ Volt}, \qquad i = 20\,\mu\text{A}, \qquad t = 15 \text{ Min}.$$

Tabelle 1

Kathode $2r =$ cm	Anode $2r =$ cm	Zylinder $2r =$ cm	I_a $\mu\mu$
5	5	18	22
5	5	12	22
5	5	9	9
5	5	5	4
9	9	18	54
9	9	12	45
9	9	9	33
9	9	12	45
9	12	12	56

Aus den beiden ersten Beobachtungsreihen für $2r = 5$ und $2r = 9$ cm folgt unter der Voraussetzung von konstanter Spannung und Stromstärke:

2. *Die auf einer Auffangplatte niedergeschlagene Menge der Zerstäubungsprodukte nimmt zu mit dem Abstand der Gefäßwände von der Zerstäubungsbahn.*

Bei großer Wandnähe gelangt ein erheblicher Teil der zerstäubten Kathodenmasse nicht mehr zur Auffangplatte, sondern schlägt sich auf den Gefäßwänden nieder. Bei der ersten Versuchsreihe zeigt sich, daß bei einem Wandabstand vom Kathodenrand, der etwa dem Kathodendurchmesser entspricht, keine Beeinflussung mehr stattfindet. (Beispiel: Kathodendurchmesser 5 cm, also Abstand Kathodenrand—Wand 5 cm, d. h. Zylinderdurchmesser 15 cm.) In der zweiten Versuchsreihe ist dieser Punkt offensichtlich noch nicht erreicht. Außerdem wird der Einfluß mit zunehmender Kathodenfläche geringer.

Ein Vergleich der beiden Versuchsreihen zeigt weiter:

3. *Mit zunehmender Kathodenfläche wächst bei gleicher Stromstärke und Spannung die niedergeschlagene Zerstäubungsmenge.*

Aus der dritten Versuchsreihe folgt:

4. *Auch mit einer Vergrößerung der wirksamen Anodenfläche findet eine Zunahme der Zerstäubungsintensität statt.*

Die hier angeführten Beobachtungen stehen zunächst im Widerspruch zu den Messungen von Plücker und Granquist. Mit abnehmender Kathodenfläche war dort eine Zerstäubungszunahme aufgetreten, also das genau Umgekehrte des hier Festgestellten. Das könnte durch verschiedene Dunkelraumverhältnisse hervorgerufen sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die bis auf $2r = 6$ cm abgedeckte 12 cm große Kathode mit einer solchen von nur 6 cm Durchmesser verglichen. Das Resultat zeigt Tab. 2. Herausgegriffen ist ein Wertepaar, für das die Beschlagsintensität etwa dieselbe ist.

Tabelle 2

Kathode $2r =$ cm	Abgedeckt bis auf $2r =$ cm	V Volt	i mA	p mm	D cm	I_d $\mu\mu$
12	6	1500	40	0,33	0,5	42
6	—	1500	10	0,10	2,0	45
12	—	1500	10	0,09	4,0	40

Aus Tab. 2 folgt:

5. *Die Größe des Dunkelraums ist von entscheidender Bedeutung für die Zerstäubungsintensität.*

e) Besondere Beobachtungen innerhalb des Kathodendunkelraums. Lage der Auffangplatten

In einer Anzahl von Arbeiten, die sich mit der Herstellung kathodenzerstäubter Spiegel befassen, wurde angegeben, daß die Spiegel am besten an der Grenze des Kathodendunkelraumes gelängen (22, 20). Um den Einfluß der Lage der Auffangplatte zum Dunkelraum auf die Zerstäubungsintensität festzustellen, wurde ihr Abstand von der Kathode systematisch geändert. Als Betriebsdaten kamen in Frage: 1500 Volt, 10 μ Amp., etwa 0,16 mm Druck, Dunkelraumgröße etwa $4^1/_2$ cm, Abstand Kathode—Auffangplatte 1, $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$ cm usf., Größe der Auffangplatte 60·90 mm.

Bei sämtlichen Versuchen trat eine außerordentlich scharf abgegrenzte Zonenbildung auf der Auffangplatte auf, die sich je nach der Schichtdicke in verschiedener Färbung bemerkbar machte. Die mittlere Zone war stets am geringsten bzw. überhaupt nicht bestäubt. Es folgte hierauf ein Bereich größter, darauf ein solcher geringer Schichtdicke, dann wiederum ein Gebiet stärkerer Bestäubung, das allmählich nach den Rändern der Auffangplatte zu in den normalen Zustand überführte. Gewöhnlich folgen bei Silber in der Durchsicht mit zunehmender Schichtdicke die Farben in folgender Reihenfolge: Gelb (etwa 3 $\mu\mu$) — rötlich (etwa 6 $\mu\mu$) — violett (etwa 10 $\mu\mu$) — hellblau (etwa 20 $\mu\mu$) — dunkelblau. Der Verlauf war in diesem besonderen Fall folgender: Die unbestäubte Fläche in der Mitte ging über in Gelb bis Rot. Es folgte scharf abgegrenzt dunkelblau, dann hellblau und schließlich ein nur schwach durchsichtiger, silbern reflektierender Ring am äußeren Rand. Gleichzeitig bildeten sich von den Plattenecken aus unbestäubte Streifen nach der Plattenmitte zu. Mit zunehmendem Abstand der Auffangplatte von der Kathode nahmen diese Erscheinungen an Schärfe ab und verschwanden schließlich in der Nähe der Dunkelraumgrenze. Außerhalb dieses Gebietes trat gewissermaßen eine Umkehr der Verhältnisse auf: Die Zerstäubungsintensität wurde von der Mitte der Auffangplatte aus nach den Rändern geringer. In der Nähe der Dunkelraumgrenze er-

reichte auch die niedergeschlagene Zerstäubungsmenge ihr Maximum. Mit weiter zunehmendem Abstand der Auffangplatte von der Kathode nahm sie dann schnell wieder ab (vgl. auch die in Fig. 8 wiedergegebenen Kurven zur Bestimmung der Ausbreitung der Zerstäubungsprodukte).

Nach den Kenntnissen über die Glimmentladung ist die Grenze des Kathodendunkelraumes als Quelle der Kanalstrahlen anzusehen, die entsprechend dem Feldverlauf in der Hauptsache senkrecht zur Kathode auf diese auftreffen. Die Erscheinungen innerhalb des Kathodendunkelraumes sind daher ohne weiteres verständlich.

6. *Gegenstände innerhalb des Kathodendunkelraumes verhindern ganz oder teilweise das Auftreffen von Kanalstrahlen auf eine entsprechende Fläche der Kathode und damit die sekundäre Emission von Metallatomen.*

Bei Metallen mit dunkelfarbenen Oxydschichten konnten solche Hindernisse im Dunkelraum sehr scharf auf der Kathode abgebildet werden dadurch, daß sich die im Verlaufe einer Zerstäubung angegriffene Kathodenoberfläche von den nicht zerstäubten Stellen außerordentlich gut abhebt. Die Abbildung war auch größenmäßig richtig. Aus diesen hier besprochenen Erscheinungen erklärt sich auch die alte Faustregel, daß die besten Schichten an der Dunkelraumgrenze zu erzielen wären. Sie stimmt insofern nicht, als auch in größeren Abständen von der Kathode noch Schichten gleicher Güte niedergeschlagen werden, aber es wird infolge der abnehmenden Intensität der Zerstäubungsprozeß nicht voll ausgenutzt.

Riefen schon die Auffangplatten innerhalb des Dunkelraumes Unregelmäßigkeiten hervor, so war das in noch höherem Maße von Gegenständen auf der Kathode selbst zu erwarten. Bei den erwähnten Versuchen mit teilweiser Kathodenabdeckung durch Glasringe bildete sich auf der Kathode ein Ringsystem aus, wie es in Fig. 8, Taf. XI, zu sehen ist. Der äußere Rand desselben war mit dem inneren Rand des Glasringes identisch.

7. *Glasteile innerhalb der Kanalstrahlenbahn laden sich positiv auf und beeinflussen den elektrischen Feldverlauf durch abstoßende Wirkung auf die Kationen.*

Die Größe der Aufladung, damit auch der Abstoßung, nimmt mit der Spannung zu, infolgedessen wird ein Ring in der Umgebung des Glases vor der Zerstäubung geschützt, dessen

Breite, wie beobachtet, von der angelegten Spannung abhängt. Direkt auf den dunklen Ring folgt ein solcher stärkster Zerstäubung (in der Figur deutlich erkennbar). Durch die abstoßende Wirkung trifft hier ein größerer Prozentsatz von Kanalstrahlen auf. Eine Bestätigung dafür, daß die Ringbildung die Folge einer positiven Aufladung des Glasringes ist, geben besonders die vier eingekerbten Ecken im Ringsystem. Hier lagen mit der Kathode verbundene Metallklammern zum Tragen des Glasringes, die die Wirkung der positiven Aufladungen lokal kompensierten. Diese Aufladung wurde übrigens bei höheren Spannungen zum Teil so groß, daß zwischen Kathode und Ring Überschläge, sogar Lichtbögen, auftraten, die häufig zu einer lokalen Zerstörung des Glasringes, als auch zu Verbrennungen auf der Kathode führten.

Zur Feststellung, inwieweit eine Feldverzerrung den Zerstäubungsverlauf, besonders auch die Bahn der Zerstäubungspartikel beeinflußt, wurden folgende Versuche unternommen: 1. Es wurde eine Metallspitze exzentrisch zur Zerstäubungsbahn aufgestellt, die in den Dunkelraum hineinragte und mit der Anode leitend verbunden war. 2. Drahtnetz zwischen Auffangplatte und Kathode, ebenfalls mit der Anode verbunden. 3. Dasselbe Netz zwischen Anode und Kathode senkrecht zu beiden, mit der Anode verbunden, diese selbst mit Glas vollständig abgedeckt. In der Zerstäubungsliteratur herrscht eine Meinungsverschiedenheit darüber, ob die Zerstäubungspartikel geladen oder ungeladen sind. Im ersten Falle wäre eine der Feldverzerrung entsprechende Unregelmäßigkeit in der Schichtbildung zu erwarten gewesen. In allen drei Fällen aber ergab sich

8. *Eine sichtbare Änderung der Beschlagsintensität oder in der Ausbreitung der Zerstäubungspartikel infolge von Verzerrungen des elektrischen Feldes konnte nicht festgestellt werden.*

Im übrigen ist auf das elektrische Verhalten der emittierten Metallteilchen bereits in der ersten Veröffentlichung über Kathodenzerstäubungsprobleme von A. v. Hippel (23) näher eingegangen worden.

Außer den bisher erwähnten Zonenbildungen auf Kathode und Auffangplatte wurde eine weitere derartige Unregelmäßigkeit auf der Auffangplatte beobachtet, wenn zwischen diese und die Kathode eine Kreisblende gebracht wurde; die Beobachtung kann unter Umständen zugleich einen Aufschluß über die

Ausbreitung der Teilchen geben. Besonders typisch war diese Erscheinung bei folgender Anordnung: Die Auffangplatte lag auf einem Tischchen, 6 mm darüber befand sich eine Kreisblende aus Glas von 9 mm Öffnung. Auf der Auffangplatte bildete sich nun ein Ringsystem aus, wie es auch in Fig. 4 schematisch dargestellt ist: In der Mitte tiefblauer Kreis von $2r = 6$ mm, darum dunkelblauer Ring $2r = 12$ mm, darauffolgend hellblauer Ring $2r = 13^1/_2$ mm, und anschließend ein dunkelblauer von $2r = 18$ mm, jeder Ring vom anderen scharf abgegrenzt. Daran schloß sich eine rötlichblaue und eine rötliche Zone $2r = 22$ mm, beide ineinander übergehend, nach außen

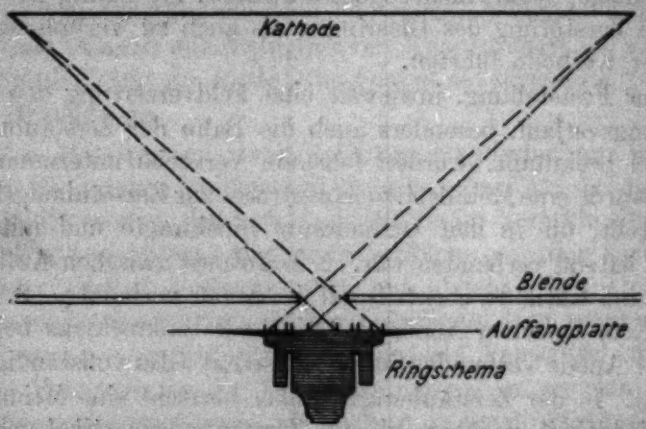


Fig. 4. Zonenbildung auf der Auffangplatte durch Blendenwirkung

aber scharf begrenzt. Als letzter trat ein gelber Ring auf, der sich in dem unbestäubten Teil der Platte verlor. Dieselbe Erscheinung trat unter ganz ähnlichen Bedingungen auch bei Knoll (3) auf, der nachwies, daß die Beschlagsdichte in den hellen Ringen oft nur ein Prozent der beiderseitigen Umgebung ausmachte. Nimmt man an, daß die Teilchen sich von der Kathode aus zwar nach allen Richtungen, in der Hauptsache aber geradlinig ausbreiten, so ist der mittlere am stärksten bestäubte Fleck und der äußere Rand auf Grund einer rein geometrischen Strahlenkonstruktion nach Art des Kern- und Halbschattens zu erklären. Bei der Ausbildung des Ringsystems spielen offensichtlich Reflexionen von Teilchen am Rand der Blende eine Rolle, zumal die Breite der Ringe größenordnungsmäßig der Dicke der Blende entsprach. Es folgt:

9. *Eine Lochblende in der Zerstäubungsbahn ruft die gleichen Erscheinungen auf einer dahinter befindlichen Auffangplatte hervor, wie eine Lochblende im Strahlengang einer Lichtquelle von der Größe der Kathode auf einem dahinter befindlichen Schirm.*

8. Die Temperaturabhängigkeit der Zerstäubung

a) Vorbemerkungen

Die in einer Glimmentladung vernichtete elektrische Energie tritt zum großen Teil als Wärme nach außen wieder in Erscheinung; durch Ionenanprall an die Gasmoleküle wird die Temperatur des Fallraumes, durch Ionenaufprall auf die Kathode die Temperatur des Kathodenmetalles gesteigert. Die Erwärmung des Gasraumes kann den auf Druckregistrierung angewiesenen Beobachter zu einer Täuschung über die tatsächliche Gasdichte führen; er muß eine Drucksteigerung vornehmen, um die alten Zerstäubungsverhältnisse wieder herzustellen, die eine konstante freie Weglänge der Kationen bedingen. Die Erwärmung der Kathode hingegen könnte direkt auf den Mechanismus der Kathodenzerstäubung Einfluß haben. Dieser Punkt ist schon vor längerer Zeit einmal von Granquist (6) an Platin untersucht worden. Seine Beobachtungen führten zu dem damals völlig unerwarteten Resultat, daß die Zerstäubungsintensität nicht von der Kathodentemperatur abhängt, und damit zur Abkehr von der Verdampfungstheorie. Da die Beobachtungen von Granquist nach unseren jetzigen Kenntnissen nicht mehr als einwandfrei gelten können, wurde bei der Wichtigkeit dieses Punktes der Versuch an Silber in verbesserter Form wiederholt.

b) Die Versuchsanordnung

Die Apparatur (Fig. 5) bestand aus einem Messingzylinder Z, dessen Unterseite mit einer in der Mitte beiderseitig ausgefrästen Messingplatte P hart zugelötet war. Auf die innere Bodenfläche kam die als Kathode K dienende Silberplatte zu liegen, auf der Außenseite schmiegte sich ein Heizwiderstand ein. Das andere Ende des Zylinders wurde durch einen Messingring R abgeschlossen, auf dem ein Schliff S für Quecksilberdichtung aufsaß. Seitlich mündete in den Zylinder ein Messingrohr zur Gaszuführung mit Quecksilberschliff versehen. Als Gegenschliff zum Schliff S diente ein solcher aus Messing, der mit einer Nut zum

Aufkitten eines Glasansatzes G versehen war. Durch diesen hindurchgeschmolzen war die Zuleitung zur Anode (+), während die negative Spannung (—) direkt an den Zylinder gelegt wurde.

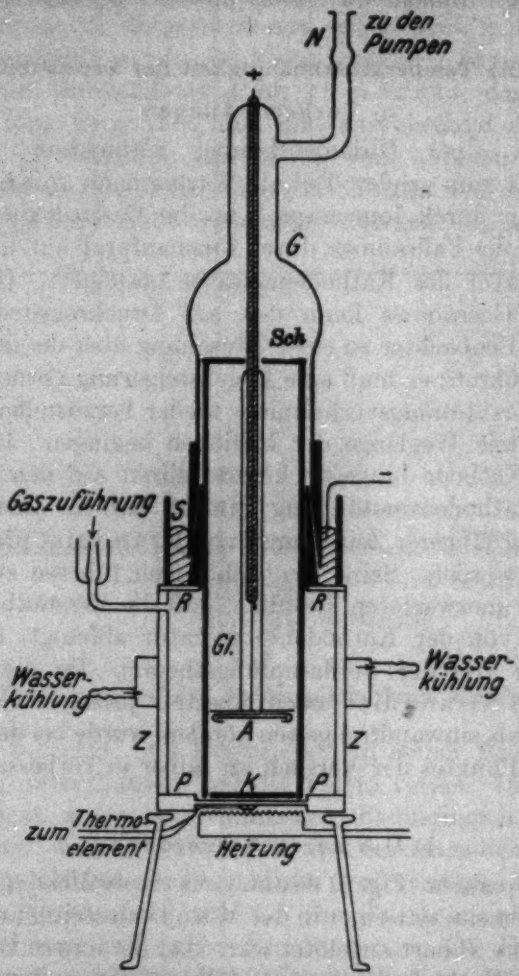


Fig. 5. Zerstäubungsgefäß zur Untersuchung der Abhängigkeit von der Kathodentemperatur

Einseitlicher Normalschliff N diente zur Verbindung mit den Pumpen. Als Anode A wurde ein Kupferblech benutzt, das gleichzeitig zur Befestigung der Auffangplatte diente. Die eigentliche Zerstäubung fand in einem Glaszylinder Gl statt,

der auf der Silberkathode aufsaß und eine Zerstäubung des Messinggehäuses zu verhindern hatte. Aus diesem Grunde mußte seine obere Öffnung mit einer Glasscheibe *Sch* abgedeckt werden, die lediglich zur Durchführung der Anodenzuleitung und zur Gasabführung mit einer kleinen Bohrung versehen war, außerdem mußte die Anodenzuführung durch Verglasung abgeschirmt werden. Für die Gaszufuhr erhielt der Glaszylinder am Boden einige Aussparungen. Die Kathode konnte auf 600° C elektrisch geheizt werden. Die Temperatur wurde mittels Thermoelement gemessen, dessen eine Lötstelle sich zwischen Heizwiderstand und Messinggehäuse befand, an letzterem fest anliegend, gegen den Heizfaden isoliert. Um eine Erhitzung der Gesamtapparatur zu vermeiden, befand sich 5 cm über dem Boden ein wasserdurchflossener Kühlring.

c) Die Messungen

Die Zerstäubung fand in der üblichen Weise bei strömendem Wasserstoff statt. Zur vergleichenden Messung wurden zwei auseinanderliegende Temperaturen als Fixpunkte gewählt, und zwar Zimmertemperatur (15—20°) und 500° C. Tab. 3 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Wertepaare für zwei verschiedene Meßreihen. Bei ungeheizter Kathode stieg die Kathodentemperatur auf etwa 25—30° C im Verlaufe einer Zerstäubung an. Aus beiden Meßreihen ergibt sich in der gleichen Weise:

Tabelle 3

Volt	μA	ohne Heizung		mit Heizung	
		p mm	I_a μμ	p mm	I_a μμ
2000	10	0,12	42	0,20	43
2000	10	0,10	42	0,205	41
2000	10	0,10	40	0,205	41
2000	10	0,12	44	0,204	43
1500	20	0,28	28	0,45	33
1500	20	0,29	30	0,44	30
1500	20	0,27	31	0,43	29
1500	20	0,28	30	0,42	31

10. *Die Beschlagsintensität ist bei konstanter Spannung und konstanter Stromstärke von der Kathodentemperatur unabhängig; greift eine kathodische Temperaturerhöhung auf den Gasraum über,*

so ist zur Erzielung derselben Betriebsbedingungen die Herstellung der gleichen gaskinetischen Verhältnisse, d. h. eine Druckerhöhung erforderlich. Es mußte also mehr Gas zugelassen werden.

Es werden damit die für Platin in Luft ausgeführten Granquistschen Messungen für Silber in Wasserstoff bestätigt. Gleichzeitig erhellt aus diesen Feststellungen, daß zur Auswertung von Versuchsergebnissen auch die jeweilige Temperatur des Gases bekannt sein muß, bzw. die Gastemperatur innerhalb gewisser Grenzen konstant zu halten ist.

4. Die Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (V, i, p, D)

a) Die bisherigen Kenntnisse

1. *Kathodenfall*: Messungen über die Abhängigkeit der Zerstäubung von der Betriebsspannung bzw. dem Kathodenfall wurden von Granquist (7), Holborn und Austin (4) und Kohlschütter (1) ausgeführt. Bei allen wurden Spannung und Druck beobachtet und die Stromstärke konstant gehalten. Die beiden zuerst genannten Arbeiten wurden in Luft unter inkonstanten Verhältnissen ausgeführt, zudem in sehr engen Entladungsgefäßen. Die Messung der Spannung erfolgte mit einer Sonde in stets konstantem, sehr geringem Abstand von der Kathode. Die kathodischen Gewichtsverluste wurden bei Granquist durch graphische Interpolationen mit Hilfe einer Kurve: Gewichtsverlust in Abhängigkeit vom Druck, für die verschiedenen Drucke ermittelt. Einwandfreier waren die Beobachtungen Kohlschütters im Stickstoff und Argon. Die Spannung variierte aber nur zwischen 350 und 1500 Volt. Diese Messungen mit unzureichenden Versuchsanordnungen und Betriebsbedingungen galten bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt als Grundlage für die Kathodenzerstäubungserscheinungen, obwohl von den Verfassern zum Teil selbst bemerkt wurde, daß oberhalb gewisser Spannungswerte überhaupt keine reproduzierbaren Messungen möglich waren.

Die angeführten Arbeiten kamen zu folgenden Ergebnissen (vgl. auch Fig. 6). Innerhalb gewisser Grenzen steigt die Zerstäubungsintensität mit zunehmender Spannung bei konstanter Stromstärke geradlinig an. Die untere Grenze liegt bei 400 bis 600 Volt, unterhalb deren keine meßbare Zerstäubung stattfindet. Außerdem erreicht die Zerstäubung (nach Kohlschütter) einen oberen Grenzwert, der sich als stark abhängig

von der Natur des Gases erweist, derart, daß er mit zunehmendem Atomgewicht des Gases bei höheren Spannungen liegt. Im Wasserstoff wurde dieser Wert sehr schnell erreicht, so daß die Zerstäubung in diesem Gas keine regelmäßige Erscheinung war. Ein solcher oberer Grenzwert (bei 3000 Volt) wurde auch von Leithäusser beobachtet (24). Knoll (3) stellte außerdem für Luft bei 2200—2500 Volt einen Maximalwert der Zerstäubung

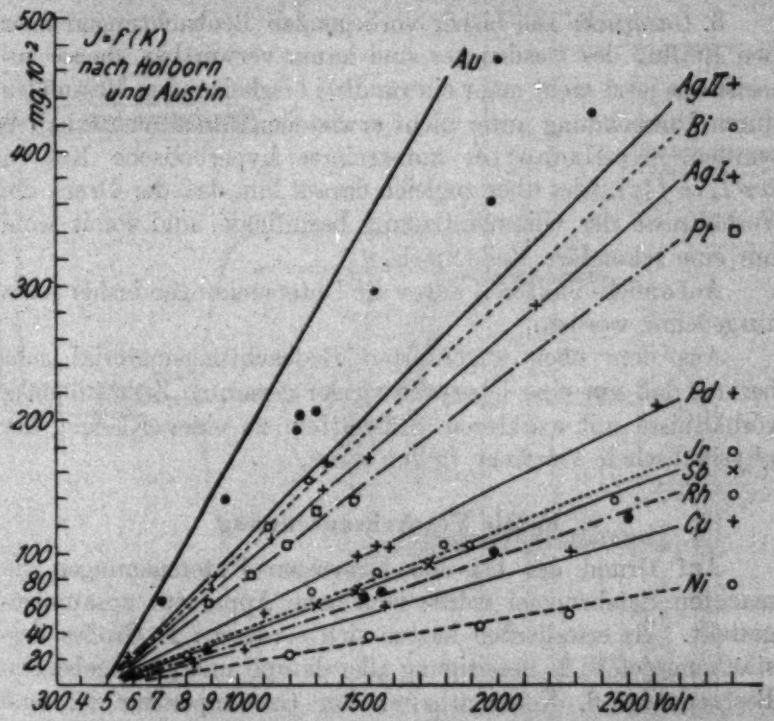


Fig. 6. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall nach Holborn und Austin

fest, welcher sich je nach der Gaszusammensetzung verschob, ebenso mit dem Abstand Kathode—Auffangplatte. Beobachtungen von Tyndall und Hughes (25) zeigten bei niederen Spannungen eine asymptotische Anschmiegung der Kurven $I_a = f(V)$ an die Abszisse, die bei etwa 500 Volt geschnitten werden sollte.

2. *Stromstärke*: Granquist glaubte aus seinen Messungen eine quadratische Zunahme der Zerstäubungsintensität mit der

Stromstärke feststellen zu können, er hielt aber die Spannung nicht konstant, die mit wachsender Stromstärke ebenfalls anstieg. Kohlschütter wies bereits darauf hin und zeigte durch Messungen mit zwei Stromstärken (0,35 und 0,7 μAmp.) einen linearen Verlauf der Kurve $I_d = f(i)$ „unter sonst gleichen Verhältnissen". Tyndall und Hughes dagegen behaupteten, die Abhängigkeit von der Stromstärke sei weder linear, noch quadratisch, sondern liege in der Mitte zwischen beiden Werten.

3. *Gasdruck*: Die bisher vorliegenden Beobachtungen über den Einfluß des Gasdruckes sind kaum verwertbar, da sie zumeist aus jetzt nicht mehr einwandfrei erscheinenden Messungen durch Umrechnung unter nicht erwiesenen Annahmen erhalten wurden. Kohlschütter konstruierte hyperbolische Kurven für $I_d = f(p)$, wies aber zugleich darauf hin, daß der Druck die Verhältnisse der Glimmentladung beeinflusse, und somit wohl nur eine sekundäre Rolle spiele.

Auf andere Faktoren waren die Untersuchungen bisher nicht ausgedehnt worden.

Aus dem oben angeführten Beobachtungsmaterial geht hervor, daß nur eine Überprüfung der gesamten Zerstäubungsverhältnisse mit exakteren Hilfsmitteln zu einer Klärung der physikalischen Vorgänge führen kann.

b) Die Versuchsanordnung

Auf Grund der bei den bisherigen Untersuchungen gemachten Erfahrungen wurde eine neue Apparatur zusammengestellt. Als erforderlich hatten sich erwiesen: 1. Großes Zerstäubungsgefäß; 2. Beseitigung aller dampf- und gasabgebenden Bestandteile; 3. Konstanthalten der Gastemperatur während der Zerstäubung; 4. Beseitigung von Randwirkungen auf der Auffangplatte; 5. Messung des Kathodenfalles und der Dunkelraumdicke.

Als Grundplatte P (Fig. 7) wurde eine von der Firma Zeiss zur Verfügung gestellte 4 cm starke polierte Glasplatte von 50·50 cm Grundfläche verwendet, die für die verschiedenen Zuführungen mit vier zu Schliffen ausgebildeten Bohrlöchern versehen war. Die Glasglocke G mit poliertem Grundschliff wurde nach einigen Versuchen mit Gummiringen (Contentinal) durch einen Quecksilberring Q abgedichtet. Da ein Auftreten von Fettdämpfen hierdurch nicht mehr möglich war, wurde die bisher

benutzte innere Glocke in Wegfall gebracht. Die Kathode *K* wurde durch Auflage auf eine wasserdurchflossene Glasspirale *Sp* gekühlt. Auf der Glocke saß das Manometer, dessen Zuführung eine Durchschmelzung zum Aufhängen der Anode *A* aufwies.

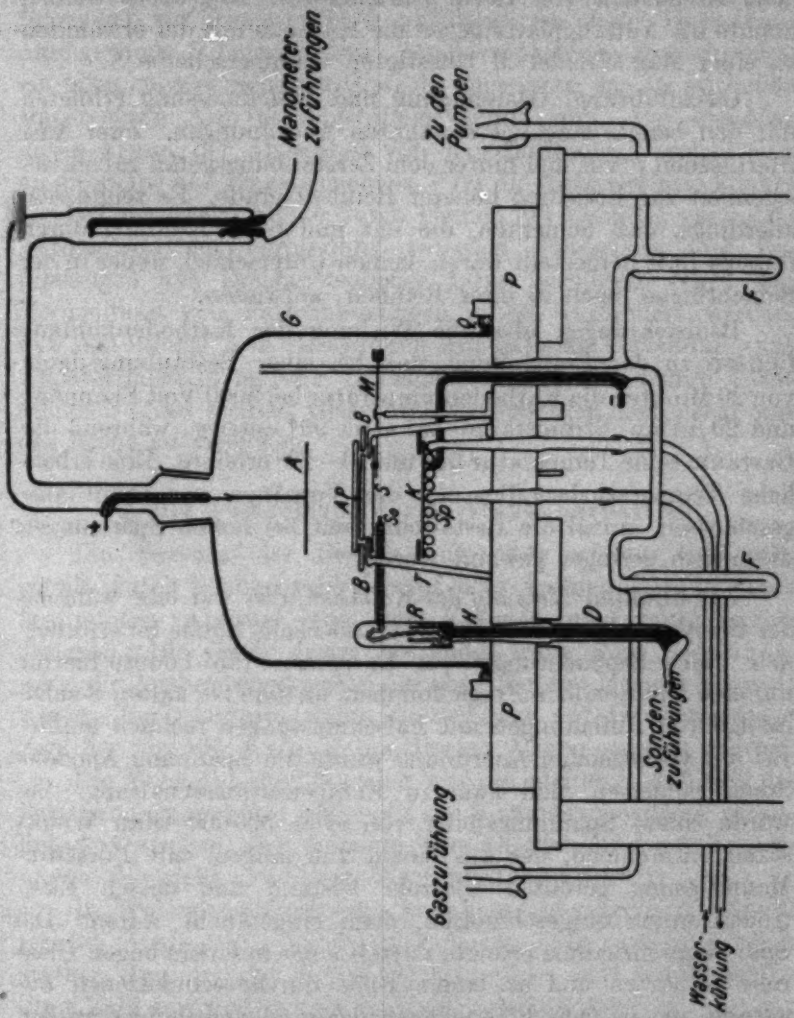


Fig. 1. Das endgültige Zerstäubungsgefäß

Gaszuleitung, Pumpenanschluß und Stromzuführung zur Kathode erfolgten durch einen gemeinsamen Schliff, letztere bis zur Kathode verglast. Das Gaszuleitungsrohr führte im Zerstäubungsgefäß 18 cm höher als der Pumpenanschluß, um eine

zwangsläufige Durchspülung des gesamten Raumes zu erzielen. Die Auffangplatte AP lag zusammen mit einer sie umgebenden Glasblende B auf einem Glastischchen T, das auf der Grundplatte stand; sie bildete mit der Blende zusammen eine einheitliche Kreisfläche von 12 cm Durchmesser. Abgedeckt werden konnte die Auffangplatte gegen die Kathode mit der erwähnten an einer Magnetnadel M befestigten Glimmerscheibe S.

Gaszuführung, Gasreinigung und Druckmessung erfolgten mit den bereits eingangs erwähnten Anordnungen. Zwei Ausfriertaschen F vor und hinter dem Zerstäubungsgefäß gaben Gelegenheit zur Erzielung höherer Reinheitsgrade. Es zeigte sich allerdings, daß Schichten, die mit und ohne Kühlung durch flüssige Luft hergestellt waren, keinen Unterschied, weder in der Schichtdicke, noch in ihrer Reinheit, aufwiesen.

Beobachtungen über die Wirkung der Kathodenkühlung führten zu der Feststellung, daß bei einer Bestäubungsdauer von 20 Minuten die Kathodentemperatur bei 3000 Volt Spannung und 20 μAmp. Stromstärke auf etwa 90° anstieg, während der Gasraum seine Temperatur nur um 10—20° erhöhte. Eine erhebliche Temperaturbeeinflussung der Vorgänge war somit ausgeschlossen, zumal die Bestäubungszeit bei hohen Spannungen wesentlich geringer gewählt wurde.

Zur direkten *Messung des Kathodenfalles* war eine während der Zerstäubung in ihrer Höhe veränderliche Sonde So erforderlich. Nach Beobachtungen von Langmuir (26) konnte hierfür nur eine Glühsonde in Frage kommen, da man bei kalten Sonden infolge von Aufladungen mit Falschmessungen rechnen mußte. Bei der vorliegenden Anordnung wurde die Spannung Anode—Sonde gemessen, und zwar in Kompensationsschaltung. Sie wurde einem Spannungsteiler von etwa 500000 Ohm Widerstand entnommen, der aus einem 2 m langen, mit Borsäure-Mannitlösung gefüllten Glasrohr bestand und dessen Elektroden unten eingeschmolzen, oben eingetaucht waren. Die Spannungsentnahme erfolgte mittels einer in einem engen Glasrohr geführten und an einem Ende durchgeschmolzenen Zuleitung, die in dem Flüssigkeitswiderstand verschoben werden konnte. Einstellung und Konstanz der abgenommenen Spannung entsprachen den Verhältnissen eines Drahtwiderstandes (im Gegensatz zu Silit u. ä.). Gemessen wurde bei glühender Sonde mit elektrodynamischen Instrumenten, und zwar wurde

unter Zuhilfenahme eines Galvanometers die Spannung eingestellt, bei der im Kreis Sonde-Anode-Sonde kein Strom floß. Die Höhenregulierung der Sonde erfolgte durch einen Drehschliff *D* (Fig. 7) von außen, der zugleich die verglasten Zuführungen zur Sonde enthielt, auf denen ein steiles Hartaluminiumgewinde *H* befestigt war. Die dazu passende Mutter war in ein oben zugeschmolzenes Glasrohr eingesetzt, das als seitlichen wagerechten Arm die eigentliche Sonde trug. Bei Anschlag dieses Armes, der, abgesehen von dem Heizfaden, verglast war, an die Beine des Tragetischchens *T* für die Auffangplatte konnte die Höhenlage der Sonde durch Drehen des Schliffes verändert werden, da die Verbindung zwischen Sondenarm und Zuführungen aus leichtbeweglicher Litze hergestellt war. Zur Vermeidung von Falschmessungen mußte verhindert werden, daß sich infolge von Bestäubung eine leitende Verbindung mit Apparatteilen in anderer Höhenlage ausbildete. Durch Überschieben eines kleinen Glasröhrchens über den Seitenarm war das leicht zu erreichen.

c) Die Ausbreitung der Zerstäubungspartikel

Die Messung der Beschlagsintensität erfolgte, wie mitgeteilt, durch Beobachtung der auf einer Auffangplatte in einem bestimmten Abstand von der Kathode niedergeschlagenen Teilchen. Die Größe dieses Abstandes wäre ohne Bedeutung, wenn die Ausbreitungsgesetze der abgestäubten Mengen bekannt wären. Auch könnten dann Rückschlüsse auf die tatsächliche Zahl der von der Kathode emittierten Atome gezogen werden.

Die Mehrzahl aller Forscher war der Meinung, daß sich die Zerstäubungsprodukte senkrecht zur Kathodenoberfläche geradlinig fortbewegen. Belegt wurde diese Anschauung durch Experimente, die nicht unbedingt beweiskräftig erschienen.

In Widerspruch mit der Annahme einer geradlinig senkrechten Ausbreitung steht die Tatsache einer außerordentlich starken Streuung der Zerstäubungsprodukte und die Abnahme ihrer Zahl mit der Entfernung von der Kathode.

Diese älteren Arbeiten geben offensichtlich keinen einwandfreien Aufschluß über die vorliegenden Verhältnisse. Es war somit eine quantitative Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit vom Abstande Kathode—Auffangplatte erforderlich.

Der Grundgedanke bei den Versuchen war folgender; Sind

die von der Kathode emittierten Teilchen ungeladene Metallatome, so kann man, wie in der ersten Mitteilung durch A. v. Hippel (23) ausgeführt wurde, die Ausbreitung in den Gasraum hinein als ein Diffusionsproblem auffassen. Dabei wird eine Abhängigkeit der Beschlagsdichte von dem Austrittsgesetz der Partikel aus der Kathode um so mehr in Erscheinung treten, je größer die freie Weglänge ist, d. h. je geringer die Wahrscheinlichkeit für eine Streuung durch Zusammenstöße

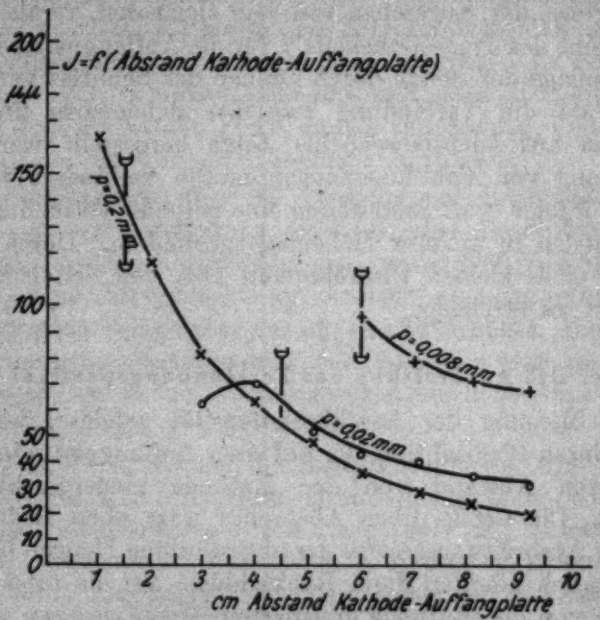


Fig. 8. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit von Abstand Kathode–Auffangplatte

im Gasraum wird. Dementsprechend wurden die Versuche in folgender Weise ausgeführt: Eine kreisrunde Scheibe von $2r = 4$ cm, die mit einer sie umgebenden Blende von $2r = 12$ cm eine einheitliche Fläche bildete, wurde in verschiedenen Abständen von der Kathode und bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Zerstäubung ausgesetzt. Die Betriebsdaten waren 1500 Volt, 50 μAmp., etwa 0,2 mm Druck; 2500 Volt, 20 μAmp., etwa 0,02 mm Druck; 3500 Volt, 20 μAmp., etwa 0,008 mm Druck. Als Versuchsgas diente Argon. Das Ergebnis ist in Fig .8 wiedergegeben. Die jeweilige Lage des Dunkelraums ist durch einen Strich mit D gekennzeichnet.

11. *In allen Fällen bekommen wir einen Abfall der Beschlagsintensität mit der Entfernung von der Kathode, der einem exponentiellen Gesetz zu folgen scheint.*[1]) Er macht sich bereits innerhalb des Kathodendunkelraums bemerkbar; bei tieferem Eindringen der Auffangplatte in den Dunkelraum tritt der früher diskutierte Effekt einer Intensitätsabnahme durch Schutz der Kathode vor Kanalstrahlen auf. Der Verlauf in Wasserstoff war nach früheren Beobachtungen ein entsprechender.

d) Die Abhängigkeit vom Kathodenfall

Die Messungen wurden zunächst an Silber in Wasserstoff vorgenommen, dann aber außerdem für die folgenden 16 Metalle durchgeführt: Mg, Al, Si, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Pt, Au, Pb, Bi, und zwar in den Gasen H, N, Ar. Beobachtet wurden stets: Spannung, Kathodenfall, Stromstärke, Gasdruck, Größe des Kathodendunkelraums (mit Kathetometer abgelesen). Messungen des Kathodenfalls mit der Sonde ergaben, daß der Hauptspannungsabfall zwischen dem Ende des Kathodendunkelraums und der Kathode erfolgt, wie das bereits aus den Beobachtungen über die Erscheinungen der Glimmentladung bekannt ist. Im Vergleich zur Gesamtspannung ist der Anodenfall sehr klein, etwa 3—4 Proz. bei einer Stromstärke von 20 μAmp. Mit zunehmender Stromstärke stieg der Prozentsatz auf 5 bis 8 Proz. bei 50 μAmp. In den folgenden Tabellen ist lediglich die zwischen Anode und Kathode gemessene Spannung angegeben. Die Hauptmessungen wurden sämtlich mit einer Stromstärke von 20 μAmp. durchgeführt. Eine zweite Meßreihe mit größerer Stromstärke sollte speziell den Verlauf bei niederer Spannung zeigen, da auf solche Weise bei den an und für sich geringeren Zerstäubungswerten größere Genauigkeit zu erwarten war.

Tab. 4 gibt für Ag in H den Verlauf je einer Meßreihe für 20 und 50 μAmp. Stromstärke, während die Figg. 9, 10 den Verlauf graphisch zeigen. Die Intensitätswerte sind sämtlich auf eine Zeit $t = 20$ Minuten bezogen. Für die höchsten Spannungswerte wurden experimentell geringere, für die niederen längere Bestäubungszeiten gewählt. Der Abstand Kathode—Auffangplatte betrug 5,5 cm.

1) A. Güntherschulze findet für die normalzerstäubenden Metalle einen qualitativ ähnlichen Zusammenhang zwischen dem Gewichtsverlust der Kathode und dem Elektrodenabstand.

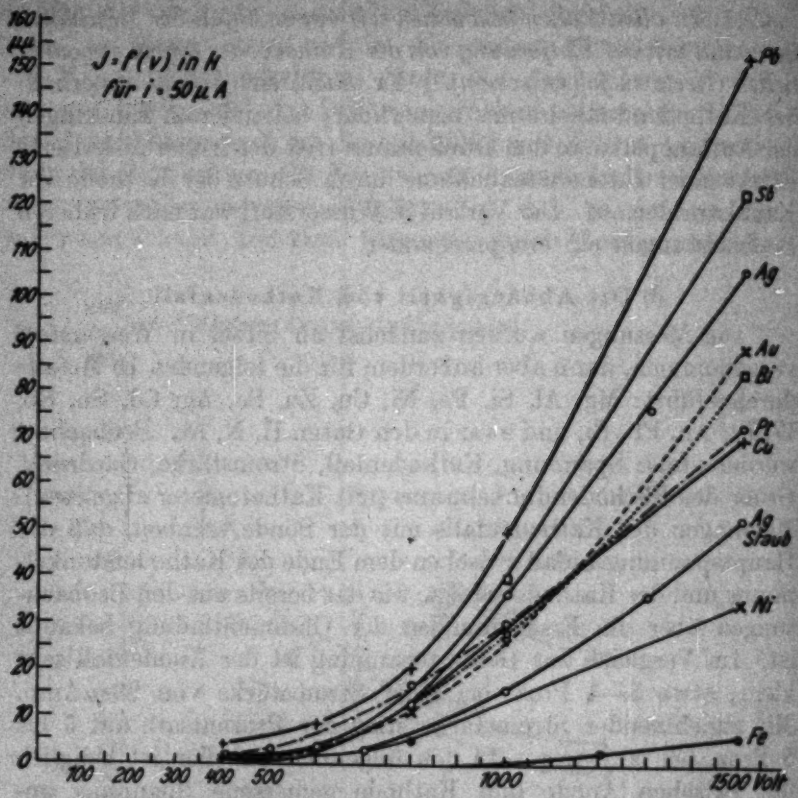


Fig. 9. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall für $i = 50\ \mu$ in □ Wasserstoff

Tabelle 4

V Volt	i mA	D mm	p mm	I_d $\mu\mu$
4500	20	60	0,0065	478
4000	20	49	0,0012	400
4000	20	—	—	400
3500	20	44	0,0140	332
3000	20	40	0,0290	230
3000	20	—	0,0240	234
2300	20	30	0,072	99
2000	20	27	0,085	69
1700	20	—	0,120	42
1500	20	20	0,160	$30^1/_2$
1000	20	14	0,30	10

Tabelle 4 (Fortsetzung)

V Volt	i μA	D mm	p mm	I_d $\mu\mu$
1500	50	13	0,35	107
1300	50	—	—	77
1000	50	8	0,5	36
800	50	7	0,6	13
600	50	5	0,8	$2^1/_2$
500	50	—	1,1	1
400	50	2	1,8	$^1/_2$

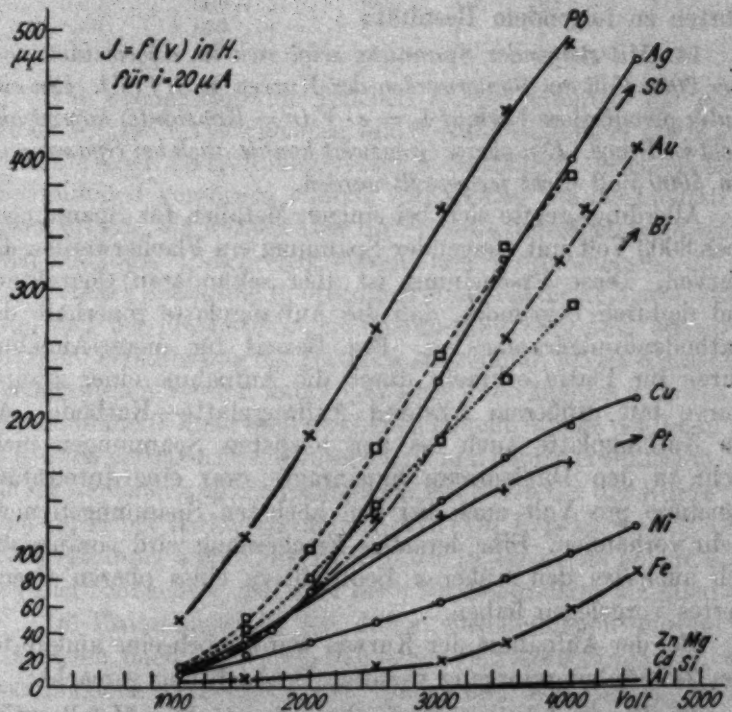


Fig. 10. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit von Kathodenfall für $i = 20\,\mu$ in Wasserstoff

Die Meßreihen $I_d = f(V)$ im Intervall von 0—1500 Volt für 50 μAmp. Stromstärke ergeben:

12. *Die Beschlagsintensität nimmt mit sinkender Spannung zunächst angenähert proportional zu V ab, nähert sich aber schließlich asymptotisch dem Werte Null, ohne denselben bis zur Grenze des normalen Kathodenfalls zu erreichen.*

Beobachtungen bei nicht mehr vollständig vom Glimmlicht bedeckter Kathode zeigten:

13. *Auch innerhalb des normalen Kathodenfalls findet noch eine Zerstäubung statt, wenn sie auch so gering ist, daß sie zwar noch wahrgenommen, aber nicht mehr ausgewertet werden kann.*

Auch die Kurven für $i = 20$ μAmp. zeigten denselben Verlauf.

Der Kurvenverlauf für $i = 20$ μAmp. wurde bis zu Spannungen von 4500 Volt verfolgt; in diesem Bereich war bisher überhaupt noch nicht gemessen worden. Die gefundenen Werte führten zu folgendem Resultat:

14. *Mit steigender Spannung zeigt sich im allgemeinen noch über 2000 Volt ein Steilerwerden der Kurven $I_a = f(V)$. Ein eindeutig geradliniger Verlauf $I_a = c \cdot V$ (c = Konstante) kommt also nicht in Frage. Ein oberer Grenzwert konnte auch bei Spannungen von 5000 Volt nicht festgestellt werden.*

Allerdings zeigte sich bei einigen Metallen für Spannungen über 3000 Volt mit steigender Spannung ein Flacherwerden der Kurven. Diese Erscheinung ist aber sekundären Charakters, und dadurch begründet, daß die Auffangplatte innerhalb des Kathodendunkelraums lag. Der Beweis für diese Annahme wurde für Platin erbracht durch die Aufnahme einer zweiten Kurve mit größerem Abstand Auffangplatte—Kathode. Als die Auffangplatte auch bei den höchsten Spannungen nicht mehr in den Dunkelraum hineinragte, war eine Intensitätsabnahme pro Volt auch bei den höchsten Spannungen nicht mehr vorhanden. Eine derartige Erscheinung wird voraussichtlich auch bei den früheren Beobachtern eines oberen Grenzwertes vorgelegen haben.

Bei der Aufnahme der Kurven wurde noch eine andere für den Zerstäubungsvorgang wichtige Beobachtung gemacht:

15. *Ein Teil der von der Kathode abgestäubten Metallpartikel schlägt sich mit abnehmender Spannung in zunehmendem Maße wieder auf der Kathode nieder in der Form eines leicht abwischbaren Beschlages.*

Bei Betriebsspannungen unterhalb von 1000 Volt trat er für das Auge auffällig in Erscheinung. Wurde dieser besonders bei geringen Spannungen niedergeschlagene Belag nicht vor jeder neuen Zerstäubung entfernt, so ergab sich bei einer Überprüfung der Meßpunkte eine zweite Kurve, die weit unterhalb

der ursprünglichen lag, wie es von Tab. 5 veranschaulicht wird (vgl. auch Fig. 39).

Tabelle 5

V Volt	I_d ohne Beschlag $\mu\mu$	I_d mit Beschlag $\mu\mu$
1500	107	53
1300	77	$36^1/_2$
1000	36	16
800	13	5
700	7	3
600	$2^1/_2$	$2^1/_2$
500	1	1
400	$^1/_2$	$^1/_2$

Die rückgestäubten Teilchen spielen offenbar die gleiche Rolle wie die Oxydschichten und Verunreinigungen der Kathoden, die einen Zerstäubungsverzug herbeiführen. Auch bei hohen Spannungen verzögern einmal vorhandene Staubschichten die Zerstäubung, sie werden aber im Verlaufe derselben nach einiger Zeit beseitigt. Gleichzeitig weisen diese Staubschichten, die sich bei niederer Spannung in besonders hohem Maße ablagern, darauf hin, daß bei diesen geringen Spannungswerten eine wesentlich stärkere Zerstäubung der Kathode stattfindet, als sie quantitativ nachgewiesen werden kann, daß aber diese Mengen sich von der Kathode nicht mehr weit entfernen können infolge per ihnen vermittelten geringen Bewegungsenergie und der Rückdiffussion. Mit dieser Beobachtung dürfte zugleich das Auftreten der Kurve Ag I und Ag II bei Holborn und Austin (Fig. 6) geklärt sein. Diese Rückstäubung wurde außer bei Silber in besonders hohem Maße bei Blei beobachtet, trat aber auch bei den anderen Metallen auf.

Im Zusammenhang mit diesen Feststellungen wurden die Kathoden nach unter verschiedenen Betriebsbedingungen vorgenommenen Zerstäubungen einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen. Es zeigte sich:

16. *Zerstäubung bei hohen Spannungen führt zu einer kraterförmigen Aufrauhung der Kathodenoberfläche, während niedere Spannungen die Oberfläche nur wenig angreifen, infolge der Rückstäubung sogar zu einer event. Einebnung führen.*[1])

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Diese Erscheinungen sind in einer von Prof. Kohlschütter angeregten Arbeit von W. Feitknecht (Helv. Chim. Acta VII. 5. S. 825) näher untersucht worden, auf die wir während der Korrektur durch Hrn. Prof. Kohlschütter aufmerksam gemacht wurden.

In den Figg. 11—12 sind zwei Beispiele wiedergegeben, die durch mikroskopische Aufnahmen an Gold gewonnen wurden. Fig. 13 zeigt die Aufnahme der Silberkathode nach Zerstäubung bei niedriger Spannung mit rückgestäubtem Material, das zur Hälfte abgewischt ist.

Abgesehen von der durch die Rückstäubung hervorgerufenen Änderung der Beschlagsintensität konnte eine Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit einer von Verunreinigungen freien Kathode nicht festgestellt werden; d. h. eine aufgerauhte und eine gleichmäßig ebene Kathode ergaben dieselben Zerstäubungswerte.

Fassen wir noch einmal die Ergebnisse dieses Abschnittes zusammen: Die früheren Messungen ergaben für die Zerstäubungsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall eine Kurve $I = c\,(V - S)$, unter S einen Schwellenwert verstanden, der bei 400—600 Volt, also oberhalb des normalen Kathodenfalls lag, unterhalb dieses Wertes fand keine Zerstäubung statt. Außerdem wurde ein oberer Grenzwert beobachtet, von dem an die Zerstäubung nicht mehr zunahm. Für Silber wurden zwei verschiedene derartige Kurven gefunden.

Die hier angestellten Untersuchungen zeigten: Eine Zerstäubung findet auch noch innerhalb des normalen Kathodenfalls statt. Kurven $I_d = f\,(V)$ entfernen sich mit wachsender Spannung *asymptotisch* von der Spannungskoordinate und zeigen auch bei höheren Spannungen noch ein *Steilerwerden*.[1]) Ein oberer Grenzwert existiert bis zu 5000 Volt Spannung nicht. Ein Umbiegen der Kurven findet nur dann statt, wenn die Auffangplatte in den Dunkelraum hineinragt. Ein Teil der Zerstäubungspartikel kehrt zur Kathode zurück, mit abnehmender Spannung in steigendem Maße; dieser abgelagerte Staub kann zu einer Reduktion der Beschlagsintensität führen, so daß Kathoden mit Staub eine zweite niedrigere Kurve $I_d = f\,(V)$ ergeben können.

---

1) Dieses Resultat steht im Gegensatz zu den Messungen von A. Güntherschulze, der wiederum wie die alten Arbeiten Proportionalität zwischen Gewichtsverlust der Kathode und Kathodenfall feststellt und für Cu diese Kurve zum normalen Kathodenfall extrapoliert.

e) Der Zusammenhang zwischen Beschlagsintensität und Stromstärke

Die Abhängigkeit der Beschlagsintensität von der Stromstärke läßt sich feststellen; 1. bei konstanter Spannung, 2. aus der an die Kathode abgegebenen Energie, 3. aus der aufgewendeten Betriebsenergie.

$$\alpha)\ I_d = f(i) \text{ für } V = Const.$$

Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit von der Stromstärke allein aufzunehmen, ohne gleichzeitige Änderung von

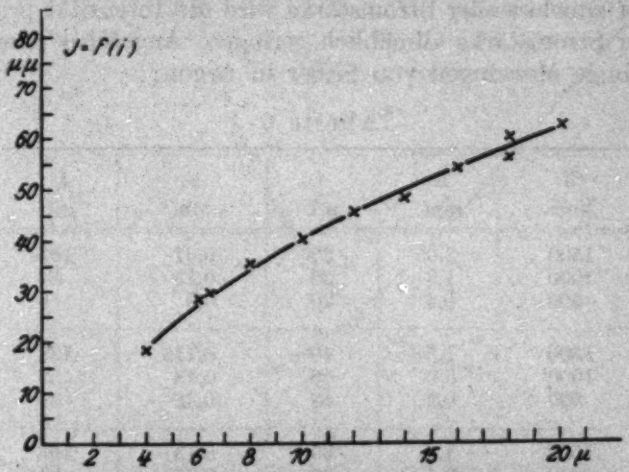


Fig. 14. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit von der Stromstärke für Ag in Wasserstoff

anderen Faktoren ist, infolge ihres funktionellen Zusammenhangs mit diesen experimentell nicht möglich. Man kann aber den eventuellen Einfluß der übrigen Veränderlichen diskutieren. Eine Erhöhung der Stromstärke bei konstanter Spannung bedingt höheren Druck und geringere Dunkelraumdicke. In gröbster Annäherung gilt: Dunkelraumdicke × Druck = const., d. h. für die Kationen wird die Spannung pro freie Weglänge nicht geändert. Demnach kann man annehmen, daß Kurven $I_d = f(i)$ für $V = \text{const.}$ in erster Linie den Einfluß der Stromstärke auf die Beschlagsintensität widerspiegeln. Dabei ist allerdings zu beachten, daß der Elektronenstromanteil am Gesamtstrom — für die Zerstäubung kommt natürlich nur

der Kationenstrom in Frage — merklich werden und die Meßpunkte zu tief legen kann. Nach einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Güntherschulze (2) müßte dieser Elektronenstrom sogar recht erheblich sein.

Die experimentell aufgenommene Kurve $I_d = f(i)$ zeigt ebenso wie ein Vergleich zwischen den im vorausgegangenen Abschnitt angeführten Kurven $I_d = f(V)$ für $i = 20$ und $50\,\mu$Amp.

17. *Eine eindeutige Linearität der Beschlagsintensität mit der Stromstärke ist nicht vorhanden (Fig. 14).*

Mit zunehmender Stromstärke wird die Intensität pro Einheit der Stromstärke allmählich geringer. Angeführt seien hier noch einige Messungen von Silber in Argon:

Tabelle 6

E Volt	D mm	i μA	p mm	I_d $\mu\mu$
1500	2,0	20	0,07	105
1000	1,3	20	0,13	34
500	0,4	20	0,3	8
1500	1,5	40	0,115	138
1000	0,9	40	0,18	56
500	0,2	40	0,42	20
1500	1,0	60	0,13	164
1000	0,4	60	0,25	64
500	0,2	60	0,55	25
1500	0,9	80	0,155	157
1000	0,6	80	0,28	74
500	0,1	80	0,65	10

Die Ursache für dieses Verhalten könnte man entweder in den durch Dunkelraum und freie Weglänge bedingten Änderungen suchen, oder tatsächlich auf das Vorhandensein eines Elektronenstromes zurückführen.

$\beta)$ $I_d = f(i)$ *für* $V \cdot \lambda = const.$

War eben die Spannung pro freie Weglänge nur näherungsweise durch das gegenläufige Verhalten von Druck und Dunkelraumdicke konstant gehalten, so wurden jetzt direkt Stromkurven aufgenommen, für die $V \cdot \lambda = \text{const.}$ galt. Die Beschlags-

intensität als $f(V/p)$ für $i = \text{const.}$ aufgetragen, müßte dann geradlinig verlaufen, wenn es nur auf die Energie pro freie Weglänge ankäme.

Bei der Ausführung des Experiments wurde die freie Weglänge als umgekehrt proportional mit dem Druck angesetzt. Aufgenommen wurden Kurven für $V/p = 5$, 10, 15, 20, 22,5, 25 und $30 \cdot 10^3$ (Volt/mm Druck). Beobachtet wurde die Strom-

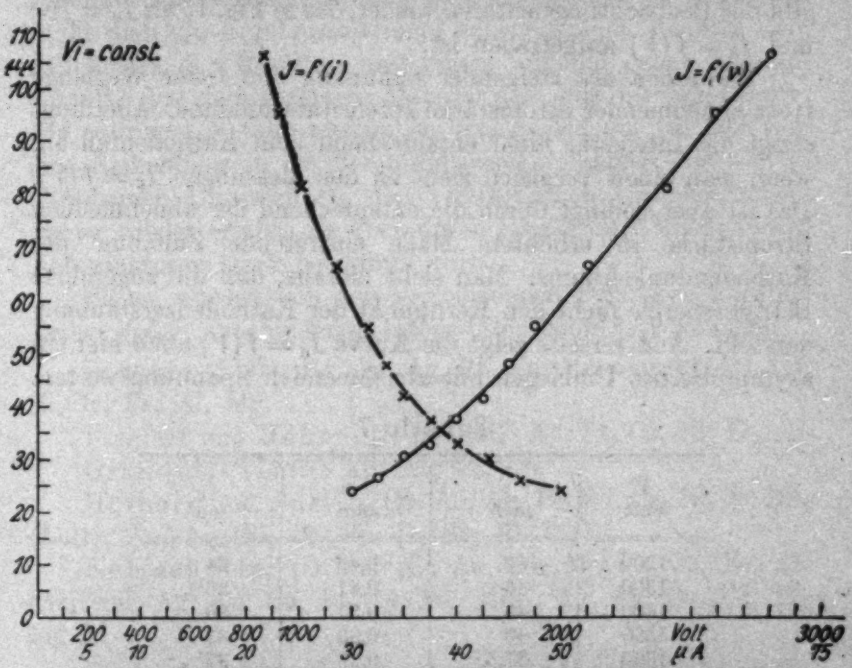


Fig. 15. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit von Stromstärke und Spannung für $V \cdot i = \text{const}$ (Ag in Wasserstoff)

stärke und die Größe des Kathodendunkelraums, während die Kurven selbst als $I_d = f(i)$ aufgetragen wurden. Die Kurven steigen aber nicht linear an, sondern biegen für große Werte von i um. Diese Tatsache ließe sich mit Hilfe des Elektronenstroms erklären. Außerdem zeigt sich aber auch eine Biegung in der Mitte, die auf das bereits diskutierte Umbiegen der Kurven $I_d = f(V)$ mit abnehmender Spannung hinweist. — Führt man diese Kurven $V/p = \text{const.}$ für $i = \text{const.}$ über in Kurven $I_d = f(V)$, so ergibt sich natürlich derselbe Verlauf, wie er bereits durch direkte Aufnahme der Kurven $I_d = f(V)$ erzielt wurde.

$\gamma)$ $V \cdot i = \text{const.}$

Waren die bisher geschilderten Beobachtungen unter dem Gesichtspunkte der an die Kathode *abgegebenen* Energie angestellt worden, so sollte eine folgende Messung den Einfluß der *aufgewendeten* Betriebsenergie aufklären. Falls sich die bisherigen energetischen Betrachtungen bewährten, so war von vornherein keine Konstanz der Intensität zu erwarten. Tab. 7 gibt das Beobachtungsmaterial wieder, das in Fig. 15 als $I_d = f(i)$ und $I_d = f(V)$ aufgetragen ist.

Wir sehen mit steigender Spannung und freier Weglänge trotz abnehmender Stromstärke Intensitätszunahme. Allerdings steigt die Intensität nicht entsprechend dem Kathodenfall an, wenn man einen Vergleich zieht zu den Messungen $I_d = f(V)$. Das ist aber bedingt durch die entsprechend der abnehmenden Stromstärke in erhöhtem Maße eintretende Zunahme des Kathodendunkelraums. Man sieht hieraus, daß die zugeführte Betriebsenergie nicht den Kernpunkt der Kathodenzerstäubung darstellt. Andererseits zeigt die Kurve $I_d = f(V)$ auch hier ein asymptotisches Umbiegen mit abnehmenden Spannungswerten.

Tabelle 7

V Volt	i m/A	p mm	I_d $\mu\mu$
1200	50	0,45	24
1300	46	0,41	$26^1/_2$
1400	43	0,37	30
1500	40	0,33	33
1600	37,5	0,29	$37^1/_2$
1700	35	0,24	42
1800	33,33	0,20	48
1900	31,5	0,16	55
2100	28,5	0,10	$66^1/_2$
2400	25	0,087	81
2600	23	0,073	95
2800	21,5	0,062	$106^1/_2$

5. Abhängigkeit vom Kathodenmaterial und Gas

a) Die bisherigen Kenntnisse

Quantitative Messungen über die Abhängigkeit der Zerstäubung vom Kathodenmaterial sind bisher von Crookes (27), Granquist (6, 7), Holborn und Austin (4) und Kohlschütter (1) ausgeführt worden. Die Untersuchungen wurden

meist in Luft, zum Teil auch in H und Ar vorgenommen. Soweit sie sich auf Luft beziehen, dürften sie von vornherein als unzuverlässig erscheinen, da sich dann im Verlaufe der Zerstäubung die Gaszusammensetzung unkontrollierbar änderte (Granquist, Holborn und Austin); außerdem können Schlüsse natürlich nur aus einem vollständigen Kurvenverlauf, z. B. $I_d = f(V)$, gezogen werden, und nicht aus dem für einen zufällig angenommenen Punkt ermittelten Werten (wie z. B. bei Crookes). Stellt man die Ergebnisse einmal nebeneinander, so zeigt sich, daß keines der Resultate mit einem anderen genau übereinstimmt. Aus dem gesamten Material geht nur das eine hervor: Die einzelnen Metalle zerstäuben verschieden gut; es läßt sich eine Reihenfolge in der Zerstäubbarkeit aufstellen, die sich in allgemeinen Umrissen bei den verschiedenen Untersuchungen immer wieder ergibt, die aber durch eine Anzahl unbekannter Nebenfaktoren stark beeinflußt wird.

Bisher wurden von den verschiedenen Forschern folgende Reihen (nach abnehmenden Intensitäten geordnet) gefunden:

Crookes (Luft): Pd, Au, Ag, Pb, Sn, Messing, Pt, Cu, Cd, Ni, Ir, Fe, Al, Mg.

Fischer und Hähnel (H und Ar): Ag, Pt, Cu, Ni, Fe, Al.

Granquist (Luft): Au, Ag, Pt, Cu.

Holborn und Austin (H): Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Ni, Ir, Rh. (Luft): Au, Ag, Bi, Pt, Pd, Ir, Sb, Rh, Ni.

Kohlschütter (O und N): Au, Cd, Ag, Pt, Cu, Fe, Al. (Ar): Cd, Ag, Au, Cu, Pt, Al, Fe. (He): Ag, Au, Cu, Cd, Pt, Fe, Al.

Eben erschienene Messungen von Güntherschulze zeigen folgenden Verlauf (H): Zn I, Cd, Ag, Au, Tl, Cu, Pd, Pb, Ni, Pt, Zn II, Rh, Sn, Co, Ir, Fe, Mo, Al, Cr, Mg, Ta, W. (O): Cd, Ag, Zn, Au, Pd, Cu, Tl, Rh, Pb, Pt, Ni, Ir, Sn, Fe, Mo, W, Co, Al, Cr, Mg, Ta.

Diese Zerstäubungsreihen können nicht in einfacher Weise mit irgend einem anderen physikalischen Gesetz in Einklang gebracht werden.

Die Abhängigkeit von der Gasart zeigt ganz entsprechende Versuchsergebnisse. Untersuchungen hierüber liegen von Crookes (27), Kohlschütter und Müller (28), Kohlschütter und Goldschmidt (29), außerdem von Fischer und Hähnel (30) vor. Die Versuche wurden zumeist mit inter-

mittierendem Strom und daher unter undefinierten Betriebsbedingungen ausgeführt. Es zeigte sich zunächst, daß der Kurvenverlauf für die einzelnen Metalle in jedem Gas derselbe war. Die Zerstäubung nahm mit dem Atomgewicht des Gases zu. Kohlschütters Messungen ergaben, daß die Größe der Unterschiede in der Zerstäubbarkeit von dem jeweils verwendeten Induktorium abhingen, und daß die Differenzen unter Umständen zum Verschwinden zu bringen waren. Fischer und Hähnel konnten ebenfalls keine Gasabhängigkeit beobachten. Als Kohlschütter seine Messungen mit Gleichstrom wiederholte, stellte er eine Gasabhängigkeit im angegebenen Sinne fest, allerdings nur für Ar und N, während H unregelmäßige Werte lieferte, und noch schwerere Gase als Ar(SO_2) keine weitere Intensitätszunahme erkennen ließen. Wie man sieht, sind auch hier die Verhältnisse experimentell noch vollkommen ungeklärt und machen neue Messungen erforderlich.

b) Die Versuchsergebnisse

Die Abhängigkeit von den Materialkonstanten ist in den Figg. 3, 10, 16, 17 für H ($i = 20$ und 50 μAmp.), N und Ar ($i = 20$ μAmp.) zusammengestellt. Die Kathodenmetalle waren fast ausschließlich von 12 cm Durchmesser, abgesehen von Platin und Wolfram, deren Durchmesser um 1 cm geringer war. Infolgedessen bedürfen diese Werte einer Korrektur. Die Materialien waren als chemisch rein von der Gold- und Silberscheideanstalt-Frankfurt a. M., Elektron-Griesheim, Siemens u. Halske, Heräus und Kahlbaum bezogen.[1])

Die wiedergegebenen Kurvenscharen lassen erkennen:

18. *Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall zeigt für alle untersuchten Metalle in allen zur Anwendung gekommenen Gasen und unter allen verwendeten Betriebsbedingungen den gleichen Verlauf,* wie er im vorangegangenen Kapitel für Ag in H diskutiert wurde.

Ein Vergleich der Kurven für $i = 20$ und $i = 50\,\mu$Amp. in H zeigt:

1) Ein Teil dieser Materialien wurde im Chem. Laboratorium der Fa. C. Zeiss in Plattenform gegossen. Dem Leiter, Hrn. Dr. Herschkowitsch, und Hrn. Deutsch sei auch an dieser Stelle noch einmal verbindlichst dafür gedankt.

19. *Für dasselbe Versuchsgas zerstäuben die verschiedenen Metalle unter verschiedenen Betriebsbedingungen in der gleichen Reihenfolge.*

Vergleicht man die Zerstäubungsreihen für verschiedene Gase, so ergibt sich:

20. *Die Mehrzahl aller untersuchten Metalle zerstäubt in den verschiedenen Versuchsgasen in der gleichen Reihenfolge*, und zwar für Ar (nach abnehmender Intensität geordnet): Cd, Ag, Pb, Au, Sb, Sn, Bi, Cu, Pt, Ni, Fe, W, Zn, Si, Al, Mg.

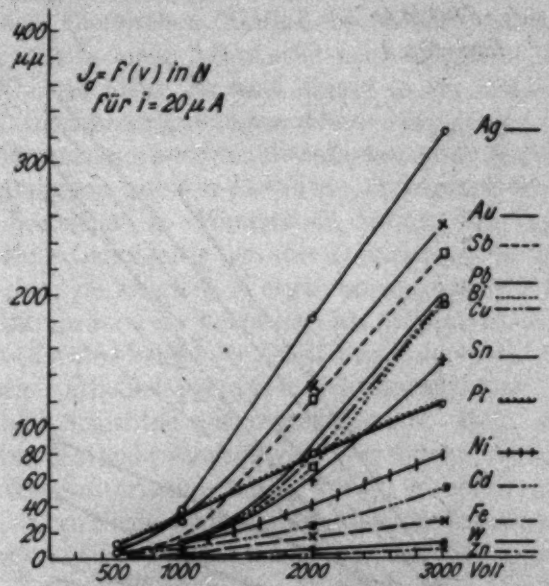


Fig 16. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall für $i = 20\,\mu$ in Stickstoff

Streng erfüllt ist dieses Verhalten nur für die Edelmetalle Pt, Au, Ag, und einige andere, wie Cu, Ni, Fe, Al, Mg. Mg und Al zeigen vielleicht infolge ihrer starken Oxydbildung in allen Gasen eine sehr geringe Zerstäubung. Trotzdem wurden auch in Wasserstoff bei Spannungen von 2000 Volt wahrnehmbare Schichten gewonnen. Dabei ist die Zerstäubung für Mg offenbar geringer als für Al. Die Werte liegen in Ar etwas höher. Besondere Verhältnisse liegen für Stickstoff vor, da beide Metalle zu Nitridbildungen, Mg_3N_2 und AlN, neigen. In Stickstoff hergestellte Schichten waren stets glasklar durchsichtig und konnten meist nur durch Wägung festgestellt werden. Nur an der Grenze

zwischen bestäubter und unbestäubter Fläche war eine Beobachtungsmöglichkeit durch Farbenspiel gegeben. Eine ähnliche Erscheinung wurde auch bei Pb festgestellt.

Pb zeigte auch in H ein extremes Verhalten. Die Zerstäubung weist eine weit aus dem normalen Rahmen herausfallende Intensität auf. Es muß somit mit der Möglichkeit einer Bleiwasserstoffverbindung gerechnet werden. Wasserstoffverbin-

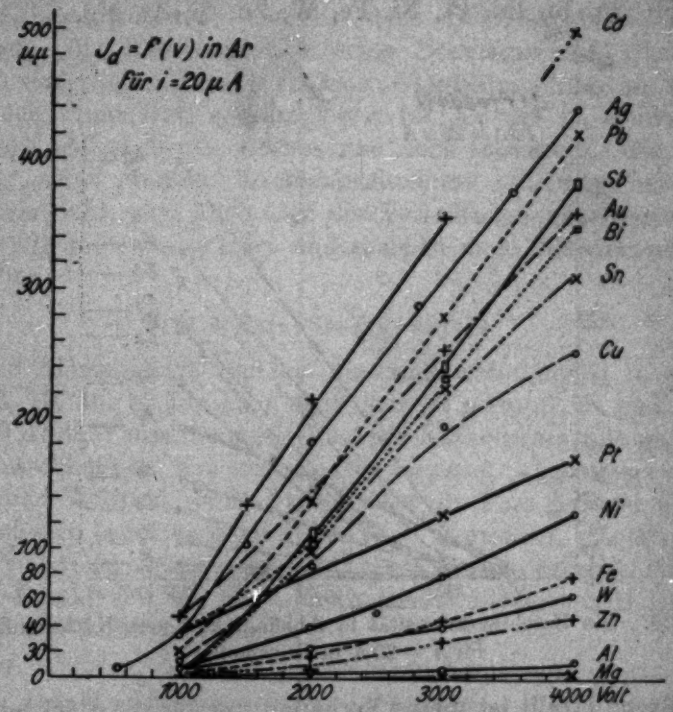


Fig. 17. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall für $i = 20\,\mu$ in Argon

dungen können auch bei einer ganzen Reihe anderer Metalle auftreten, so bei Sb (SbH_3), Si (SiH_4 und andere Kombinationen). Bei Se wurde SeH_2 direkt festgestellt durch seinen penetranten Geruch, der beim Öffnen der Zerstäubungsglocke in Erscheinung trat. Regelrechte Kurven konnten im übrigen bei Se nicht erhalten werden, da bei der schlechten Wärmeleitfähigkeit die Platte baldigst zum Sieden kam, obwohl sie in eine Al-Form gegossen war. Ebenso war bei Si keine Zerstäubung zu erzielen;

bei einer festen Si-Platte setzte die Glimmentladung nicht ein, bei Si-Pulver auf leitender Unterlage zeigte die Auffangplatte nur schwache Bestäubungsflecke. Bei Sb, das gut zerstäubte und zur Hydridbildung neigt, war trotzdem am Kurvenverlauf $I_a = f(V)$ keine Besonderheit festzustellen. Aus dem zuerst erwähnten Beobachtungsmaterial folgt immerhin:

21. *Bei der Kathodenzerstäubung sind Metallgasverbindungen möglich, die die Einordnung eines Metalles in eine Zerstäubungsreihe beeinflussen können.*

Einen chemischen Einfluß beobachtete auch Güntherschulze (2) in einer Arbeit, die nach Abschluß dieser Untersuchungen erschien. Es wird darauf in der dritten Mitteilung über Kathodenzerstäubungsprobleme eingegangen werden.

Eine andere sekundäre Beeinflussung der Zerstäubung zeigt sich bei einigen unedlen Metallen. So ergeben Zink und Kadmium besonders in Wasserstoff häufig sehr unregelmäßige Schichten. Gleichzeitig ist die Zerstäubung in H überhaupt sehr gering, sie steigt in N etwas an und erreicht für Cd in Ar einen Extremwert, der höher liegt als bei allen anderen Metallen. Außerdem währt bei Cd der Zerstäubungsverzug besonders lange, sofern die Kathode längere Zeit nicht benutzt wurde. Dann aber waren alle Schichten gut reproduzierbar. Wenn Zink bei ungekühlter Kathode längere Zeit mit hohen Spannungen und großen Stromstärken belastet wurde, so setzte plötzlich eine sehr intensive Niederschlagsbildung ein, die in wenigen Sekunden die Glocke völlig undurchsichtig machte. Ein besonderes Verhalten zeigte in H auch Sn. Es hat den Anschein, als ob die beobachteten guten Zerstäubungsresultate auf einen Verdampfungsvorgang zurückzuführen sind. Bei den Versuchen zeigte sich stets nur eine sehr schwache Zerstäubung, die nach Verlauf längerer Zeit plötzlich in eine sehr intensive Niederschlagsbildung überging. Die Kathode war inzwischen bis zum Schmelzpunkt erhitzt worden. In N und Ar setzte von vornherein eine normale Zerstäubung ein, in H zeigte außerdem Fe bei niederen Spannungen eine prozentual sehr viel geringere Zerstäubung als bei höheren. Aus allem folgt:

22. *Unedle Metalle, die zur Bildung von Oberflächenschichten neigen, zerstäuben in reaktionsfähigen Gasen oft nur in sehr geringem Maße.* Die Abhängigkeit der Zerstäubungsintensität vom Gas für ein und dasselbe Metall geht aus den Figg. 18—20 hervor,

in denen die Kurven $I_a = f(V)$ für einige Metalle in H, N, Ar nebeneinandergestellt sind. Aus ihnen läßt sich ableiten:

28. *Alle Metalle zeigen mit zunehmendem Atomgewicht des Gases eine stärkere Zerstäubung, sie ist am geringsten in H, am stärksten in Ar.*

(Lediglich Pb verhält sich anders.) Die Werte für N liegen im allgemeinen nur wenig unter denen von Ar. Will man ein

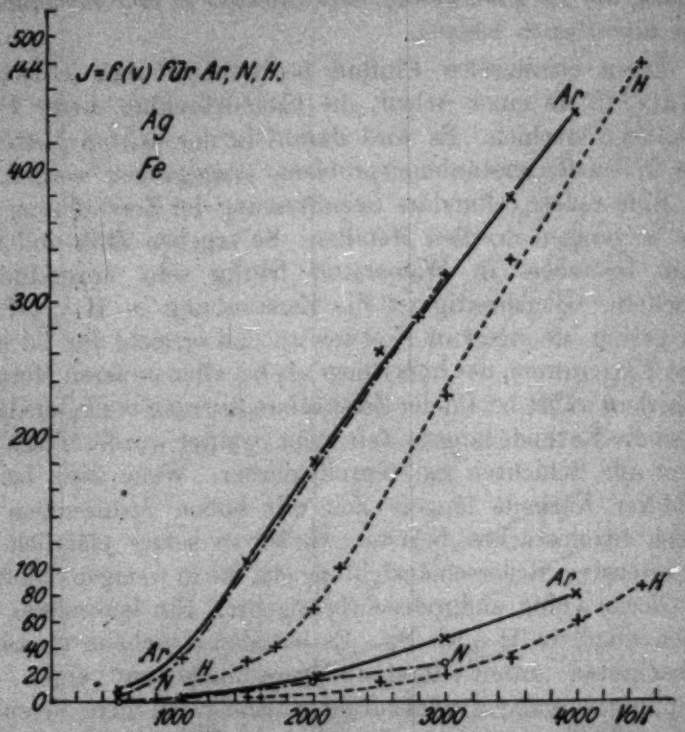


Fig. 18. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall für Ag und Fe in Ar, N, H

Maß für die Änderung der Zerstäubung angeben, so kann man besonders für die Edelmetalle im Mittel eine solche mit etwa der vierten Wurzel aus dem Atomgewicht des Versuchsgases feststellen, ein Wert, dem hier keine besondere Bedeutung beigemessen werden soll. Antimon zeigte im Vergleich zu den anderen Metallen insofern ein abweichendes Verhalten, als seine Wasserstoffwerte gegenüber denen für Ar und N nur in geringem Maße differieren. Die Edelmetalle weisen die größte Differenz

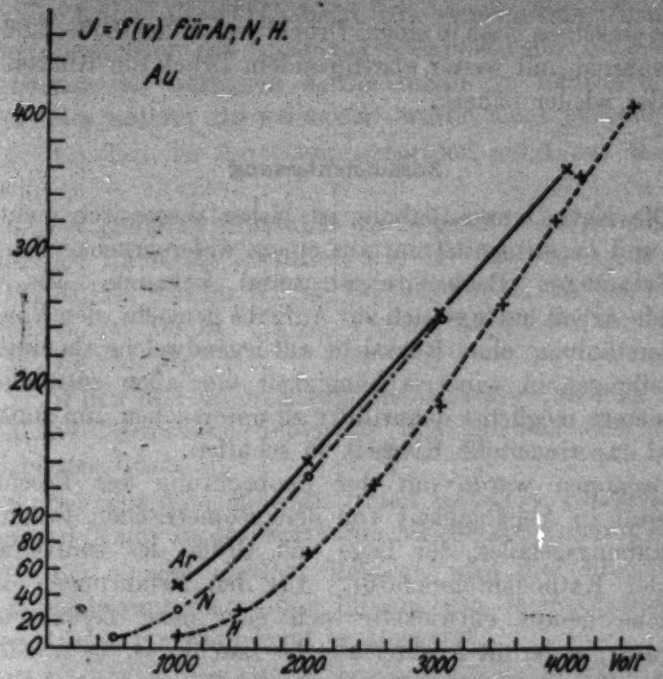


Fig. 19. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall für Au in Ar, N, H

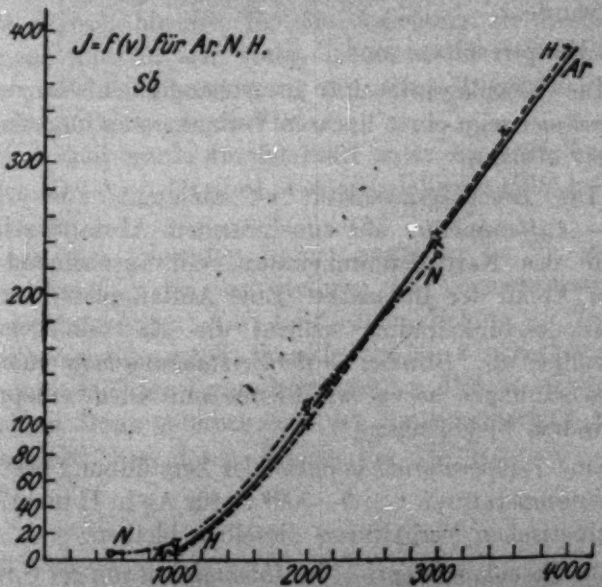


Fig. 20. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit vom Kathodenfall für Sb in Ar, N, H

für die einzelnen Gase in einem Druckbereich von 0,05—0,02 mm auf, während mit weiter abnehmendem Druck die Kurven sich einander wieder nähern.

Zusammenfassung

Die Kathodenzerstäubung ist bisher theoretisch nicht geklärt und experimentell nur aus einem widerspruchsvollen und unvollständigen Beobachtungsmaterial bekannt. Die vorliegende Arbeit hatte es sich zur Aufgabe gemacht, den Vorgang der Zerstäubung ohne Rücksicht auf irgendwelche theoretische Vorstellungen in seiner Abhängigkeit von allen zugänglichen Parametern möglichst quantitativ zu untersuchen, um zunächst einmal experimentelle Klarheit zu schaffen.

Begonnen wurde mit der Beobachtung der Beschlagsintensität in Abhängigkeit von den geometrischen Daten des Zerstäubungsgefäßes, der Lage und Größe des Dunkelraums und der Kathodentemperatur. Aus den Erfahrungen dieser Versuche heraus entwickelte sich eine neue Zerstäubungsapparatur, in der die Ausbreitung des Beschlages, die Abhängigkeit der Beschlagsintensität von Druck, Spannung und Stromstärke, Gas und Kathodenmaterial an 17 Metallen in 8 Gasen geprüft wurde.

Die Hauptresultate sind:

1. Die Beschlagsintensität in Abhängigkeit von der *Zerstäubungsdauer* zeigt einen linearen Verlauf, wenn man von einer Anlaufzeit absieht.

2. Die Beschlagsintensität ist abhängig vom *Abstand Kathode—Auffangplatte*. Mit zunehmendem Abstand zeigt sich außerhalb des Kathodendunkelraums ein anscheinend exponentieller Abfall der Intensität. Eine Auffangplatte innerhalb des Kathodendunkelraums schirmt die Kathode gegen die Kanalstrahlen ab. *Blenden in der Zerstäubungsbahn* rufen ähnliche Erscheinungen hervor wie Blende nin einem entsprechenden optischen Strahlengang.

3. Eine *Temperaturabhängigkeit* der Zerstäubung besteht bei Kathodentemperaturen von 0—500° C für Ag in H nicht, sofern die gaskinetischen Verhältnisse dieselben bleiben.

4. Die Beschlagsintensität in *Abhängigkeit von der Spannung* zeigt nicht den bisher allgemein beobachteten geradlinigen Ver-

lauf; die Kurve $I_a = f(V)$ biegt mit abnehmender Spannung asymptotisch nach der Spannungskoordinate um, ohne sie an der Grenze des normalen Kathodenfalls zu schneiden. Ein oberer oder unterer Schwellenwert wurde nicht beobachtet.

5. Ein Teil der Zerstäubungspartikel kehrt zur Kathode zurück.

6. Die Metalle zerstäuben in folgender Reihe nach abnehmender Intensität geordnet: Für H: Pb, Sb, Ag, Au, Bi, Cu, Pt, Ni, Fe, Cd; für N: Ag, Au, Sb, Pb, Bi, Cu, Sn, Pt, Ni, Cd, Fe, W, Zn; für Ar: Cd, Ag, Pb, Au, Sb, Bi, Sn, Cu, Pt, Ni, Fe, W, Zn, Al, Mg.

7. In den drei untersuchten *verschiedenen Gasen* H, N, Ar nahm die Zerstäubungsintensität mit zunehmendem Atomgewicht des Gases zu.

8. Bei einzelnen Metallen treten *sekundäre Erscheinungen chemischer Natur* in der Form von Metallgasverbindungen auf.

9. Bei einigen unedlen Metallen wird die Intensität in reaktionsfähigen Gasen durch Bildung von *Oberflächenschichten* dauernd oder vorübergehend herabgesetzt.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Hrn. Geh. Rat M. Wien, bin ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für sein stetes Interesse am Fortschreiten der Arbeit und die Unterstützung mit allen Mitteln des Instituts zu größtem Dank verpflichtet.

Die Arbeit wurde durchgeführt unter der speziellen Leitung von Hrn. Dr. A. v. Hippel, dem für vielfache Hilfe hier bestens gedankt sei.

Auch den folgenden Industriezweigen sei für ihr großes Entgegenkommen bei der Stellung des Versuchsmaterials der Dank ausgesprochen: Carl Zeiß, Jena, Schott u. Gen., Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M., Linde-Eismaschinengesellschaft-Höllriegelsgreuth, Siemens u. Halske, Werner-Werk. Besonderer Dank gebührt auch der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, aus deren Mitteln die Sartoriuswage beschafft wurde.

Literaturverzeichnis

1) V. Kohlschütter, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **9**. S. 355. 1912.
2) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **36**. S. 563; **37**. S. 868; **38**. S. 575. 1926.
3) M. Knoll, Diss. München 1923.
4) H. Holborn u. A. Austin, Wissensch. Abhandl. d. Phys. — Techn. Reichsanstalt IV. S. 101. 1904.
5) Fr. Wächter, Wied. Ann. **17**. S. 903. 1882.
6) G. Granquist, Oefvers. Svensk. Vetensk. Ak. Förh. **54**. S. 575. 1897.
7) G. Granquist, Oefvers. Svensk. Vetensk. Ak. Förh. **55**. S. 709. 1898.
8) J. Plücker, Pogg. Ann. **103**. S. 90; **104**. S. 116; **105**. S. 70. 1858.
9) A. C. Longdon, Phys. Rev. **11**. S. 40. 84. 1900.
10) K. Boas, D.R.P. Nr. 82247, 6. XI. 1894.
11) Ch. Maurain, C. R. **141**. S. 1223. 1905.
12) G. Rümelin, Phys. Zeitschr. S. 1222. 1912.
13) G. Niese, Phys. Zeitschr. **24**. S. 12. 1923.
14) W. Gaede, Ann. d. Phys. **41**. S. 302.
15) E. Mämpel, Diss. Halle 1914.
16) B. Pogany, Ann. d. Phys. **49**. S. 531. 1916.
17) A. Riede, Ann. d. Phys. **45**. S. 881. 1914; Zeitschr. f. Phys. **28**. S. 177. 1924.
18) F. Rother, Dtsch. Opt. Wochenschr. Nr. 32. 1921.
19) F. Rother u. K. Lauch, Phys. Zeitschr. **24**. S. 462. 1923.
20) K. Lauch, Ann. d. Phys. **74**. S. 55. 1924.
21) I. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**. S. 669. 1912.
22) O. Leithäusser, Zeitschr. f. Instrumentenkunde S. 113. 1908.
23) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **80**. S. 672. 1926.
24) O. Leithäusser, Dtsch. Mechaniker-Ztg. S. 239. 1907.
25) A. Tyndall u. H. Hughes, Phil. Mag. VI. S. 27. 1924.
26) I. Langmuir, Gen. Elektr. Rev. **26**. S. 731. 1923; Journ. Franklin. Inst. **196**. S. 751. 1923.
27) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **50**. S. 88. 1891.
28) V. Kohlschütter u. O. R. Müller, Ztschr. f. Elektrochemie **12**. S. 365. 1906.
29) V. Kohlschütter u. Th. Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochemie **14**. S. 221. 1908.
30) F. Fischer u. O. Hähnel, Ztschr. f. Elektrochemie **14**. S. 677. 1908.

(Eingegangen 21. Oktober 1926)

9. *Kathodenzerstäubungsprobleme.*

(III. Mitteilung)

Zur Theorie der Kathodenzerstäubung;
von Artur v. Hippel

1. Die bisherigen Anschauungen

Kathodenzerstäubung ist Folge- und Begleiterscheinung eines Glimmstromes, eng verknüpft sind daher die theoretischen Vorstellungen über das Zerstäubungsphänomen mit dem jeweiligen Stande der Kenntnisse von den Gasentladungen. Solange die Glimmentladung für die Forschung nicht viel mehr bedeutete als eine interessante Lichterscheinung, galt die Zerstäubung als ein *Verdampfungsvorgang* (1), der — nach Hittorfs Worten (2) — „eine Folge der hohen Temperatur ist, die das Gas an der Oberfläche der Kathode schon bei mäßiger Temperatur annimmt". Dieser *Verdampfungstheorie* stand jedoch anscheinend ein Versuch Granquists entgegen (3), der an einer glühenden Platinkathode die Unabhängigkeit der Zerstäubung von der Kathodentemperatur bewies. So lenkte man die Überlegungen in eine neue Bahn, die durch gewisse Verwandtschaftsbeziehungen zwischen Gasentladung und elektrolytischer Stromleitung gewiesen schien.

Holborn und Austin (4) und anschließend V. Kohlschütter und seine Schule (5) glaubten zeigen zu können, daß die pro Zeit- und Flächeneinheit zerstäubte Menge M als Funktion der Betriebsspannung V nach einer Art *Faradayschem Gesetz* mit den verschiedenen Gas- und Kathodenmaterialien zusammenhinge. Sie gaben die Formulierung:

$$M = \frac{A}{n} \cdot C \cdot (V - V_0), \tag{1}$$

in der A das Atomgewicht des Kathodenmetalls, n seine Wertigkeit, C eine empirische, mit dem Füllgas wechselnde Konstante und V_0 einen unteren Schwellenwert der Zerstäubung bedeutet. Von dieser Gleichung aus gelangte Kohlschütter zu seiner

elektrochemischen Theorie, welche die Kathodenzerstäubung als einen in erster Linie chemischen Vorgang zu begreifen suchte. Nach ihrer Auffassung sollte das Füllgas unter elektrischem Einfluß mit dem Kathodenmaterial zu endothermen, flüchtigen Metallgasverbindungen reagieren können, die bei Abkühlung an den Gefäßwänden unter Hinterlassen eines spiegelnden Metallüberzuges wieder zerfallen müßten.

Diese rein chemische Betrachtungsweise wurde durch eine rein physikalische, die *Atomstrahlentheorie von J. Stark* (6), abgelöst, die nach moderneren Vorstellungen über Gasentladungen orientiert war. In ihr wird der Aufprall der Kationen auf die Atome des Elektrodenmetalls nach den Stoßgesetzen diskutiert; Zerstäubung tritt ein, falls die übertragene Energie ausreicht, um im Rückstoß Atome aus dem Verband des massiven Metalls zu lösen. Da die Verhältnisse für eine exakte kinetische Behandlung viel zu kompliziert liegen, gelangte diese Theorie nur für die Zerstäubungsgrenze zu einer schärferen Formulierung [G. Holst (7)][1]), im übrigen aber nicht über diese allgemein gehaltene Beschreibung hinaus.

So galt bis in die jüngste Zeit hinein das Gesetz (1) als die einzige quantitative Beschreibung der Zerstäubungsvorgänge, seine experimentellen Unterlagen halten aber einer näheren Prüfung auch nicht stand. Nur durch eine recht weitgehende Extrapolation der sehr unsicheren Meßpunkte und durch Einführen neuartiger Wertigkeitsstufen gelang es, die theoretisch erstrebte Formulierung (1) einigermaßen zu begründen. Sagt man sich von den alten Vorstellungen los, so kann bei der Bildung neuer Anschauungen *dies Gesetz nicht ernsthaft in Betracht* gezogen werden.

Zur Ergänzung des Bildes sei noch auf Theorien kurz hingewiesen, welche die Kathodenzerstäubung als *grobmechanischen Zerreißvorgang* zu begreifen suchen. Berliners (8) ursprüngliche Annahme, daß eine Sprengung des Metallverbandes durch okkludierte Gase einträte, wurde neuerdings durch Bush und Smith (9) in der Weise umgedeutet, daß die in das Metall hineingeschossenen Kationen sich in Hohlräumen zu hohen Drucken anreichern und die Metallumgebung explosionsartig zerreißen

1) G. Holst überträgt weitergehend direkt die Gesetze des *elastischen* Stoßes auf den Zusammenprall zwischen Kation und Metallgitter-Atom. Da das Ion normalerweise nicht frei reflektiert wird und dann seine ganze Energie an die Kathode abgibt, dürfte dies Verfahren zu vereinfacht sein.

sollten. Diese Möglichkeit wurde schon durch die Untersuchungen von Stark und Wendt (10) über das Eindringen von Kanalstrahlen in feste Körper nahegelegt, die herausgeschleuderten Zerstäubungspartikel müßten dann mikrokristalline Trümmer sein. Da aber, wie der Verfasser kürzlich (11) nachweisen konnte, die primären Zerstäubungsteilchen atomarer Natur sind, kann eine *derartige Kathodensprengung höchstens als Nebeneffekt* in Frage kommen.

Der kurze Überblick zeigt, daß eine theoretische Behandlung der Kathodenzerstäubung eigentlich von vorne beginnen muß; sie muß sich eine Grundvorstellung schaffen, die als Arbeitshypothese brauchbar ist, und von ihr aus vorwärts schreitend den ganzen Fragenkomplex diskutieren bis zu exakten, experimentell prüfbaren Resultaten. Das soll im folgenden versucht und dabei jeder theoretische Schritt am Experiment kontrolliert werden.

2. Grundvorstellung

Die Atomstrahlentheorie ist sicher im Prinzip richtig, ihre Methode, dem unkontrollierbaren und verwickelten Energiewechselspiel zwischen Kation und Metallatomen mittels der Stoßgesetze nachzugehen, muß versagen. Hier sind statistische oder thermodynamische Methoden am Platze und anwendbar, sowie man einen Energieaustausch *jedes Kations mit einer Anzahl Metallatomen* annimmt. Unter dieser Voraussetzung ist leicht eine Brücke geschlagen zur alten Hittorfschen Theorie durch die Vorstellung, daß es sich bei der *Kathodenzerstäubung* um einen *lokalen Verdampfungsprozeß* handelt.

Momentane Überhitzung an den Aufprallstellen der Kationen soll an diesen diskreten Punkten zu einer sofort wieder abklingenden Verdampfung des Metalls führen. Diese Auffassung ist nicht nur ohne weiteres plausibel, sondern findet auch ihre *experimentelle Stütze* in der Feststellung des Verfassers (11), daß wie bei normaler Verdampfung *ungeladene Atome* von der Kathode emittiert werden. Der von Blechschmidt (12) noch einmal an Silber bestätigte Granquistsche Versuch bildet umgekehrt keinerlei Gegenargument, da eine *Temperaturerhöhung* einer Pt- bzw. Ag-Kathode auf etwa 500° gegenüber den zur Sublimation erforderlichen Temperaturen so geringfügig ist, daß man gerade *vom Standpunkte der Verdampfungstheorie aus keinen Einfluß* dieser Maßnahme auf die Zerstäubungsintensität erwarten darf.

Im folgenden muß es sich darum handeln:

a) die mittlere Aufprallenergie des einzelnen Kations aus Gasart und Betriebsbedingungen zu berechnen,

b) diese Energie mit der Zerstäubungswirkung thermodynamisch in Beziehung zu setzen und

c) durch Summation über die Gesamtzahl der sekundlich mitwirkenden Ionen die Zerstäubungsintensität selbst formelmäßig darzustellen.

3. Die mittlere Aufprallenergie eines Kations

Die mittlere Aufprallenergie eines Kations läßt sich nach gaskinetischen Gesichtspunkten berechnen, falls sein Entstehungsort und der Feldverlauf in der Entladungsbahn bekannt sind. Über beide Punkte gibt die Ausbildungsform der Glimmentladung näheren Aufschluß.

Charakteristisch ist für eine Glimmentladung als selbstständige elektrische Entladungsform in verdünnten Gasen die Ausbildung eines Kathodenfalls K der Dicke D, beiderseits begrenzt durch das negative Glimmlicht bzw. die Kathode. In diesem Fallraum werden die positiven Gasionen zur Kathode hin beschleunigt und befreien aus ihr durch Stoß primäre Elektronen, die nun wiederum nach Erhalt der erforderlichen Voltgeschwindigkeit primär wie vorzüglich auch durch die hierbei ausgelösten Elektronen sekundär aus den Gasmolekeln Kationen bilden. An der oft scharf begrenzten Glimmlichtzone hat sich die negative Elektronenraumladung bis zur Kompensation der positiven Ionenraumladung gesteigert, die Feldstärke weist hier ihr Minimum auf. (13) Entsprechend wird an dieser Stelle des Gradientenminimums, in deren Nähe die Elektronen dank Rückdiffusion (14) besonders lange verweilen müssen, ein Ionisationsmaximum bestehen, die *Grenze des Kathodenfalles* ist als die vor allem in Frage kommende *Kanalstrahlquelle* anzusehen. (15) Die meisten Kationen durcheilen also den *ganzen* Kathodendunkelraum; der *Feldverlauf* auf dieser Strecke ist, falls von der möglichen Existenz einer negativen Raumladung direkt vor der Kathode abgesehen wird [vgl. Brose (16)] nach Aston (17) als *linear ansteigend* anzunehmen.

Die Aufprallenergie eines Kations setzt sich zusammen aus dem Energieanteil W_1, den es aus dem Felde auf der letzten frei durchfallenden Strecke aufnimmt, und dem Restbetrag W_2,

den es von seinem durch Zusammenstöße gestörten Flugwege zurückbehält. Beide Teilbeträge sind für die — schon oben stillschweigend angenommene — Anordnung parallel sich gegenüberstehender Plattenelektroden leicht anzugeben:

Zählt man den Potentialverlauf in positiver x-Richtung von der Kathode ($x = 0$) zur Glimmlichtgrenze ($x = D$), so ist die Feldstärke $\mathfrak{E}$ an jedem Punkte des Dunkelraumes unter der Annahme $\mathfrak{E} = 0$ für $x = D$ gegeben durch die Beziehung:

$$\mathfrak{E} = C\,(D - x). \tag{2}$$

Die Konstante C drückt sich durch den ganzen Kathodenfall K aus:

$$K = C\int_0^D (D - x)\,dx = \frac{C\,D^2}{2} \tag{3}$$

oder

$$C = \frac{2\,K}{D^2}.$$

Die auf der letzten freien Weglänge L gesammelte Energie des Kations ist demnach:

$$W_1 = \varepsilon\frac{2\,K}{D^2}\int_0^L (D - x)\,dx = \varepsilon\frac{K}{D}\,L\left(2 - \frac{L}{D}\right) \tag{4}$$

oder, da D unter den Betriebsbedingungen der Kathodenzerstäubung $\gg L$ ist, gilt näherungsweise:

$$W_1 = \frac{2\,\varepsilon\,K\,L}{D}. \tag{4a}$$

Zur Berechnung des Energiebetrages W_2 ist die Flugbahn des Kations im Felde, die Zahl der längs ihr erfolgenden Zusammenstöße und der dabei eintretende Energieumsatz zu berücksichtigen:

Inwieweit die Kationen dem Kraftlinienzug folgen, zeigt ein Vergleich ihrer rein gaskinetischen Geschwindigkeitskomponente mit der durch das Feld bedingten Zusatzkomponente. Ein Ion, zur Zeit $t = 0$ gebildet, bewege sich mit der gaskinetischen Geschwindigkeit g in der $\xi - \zeta$-Ebene eines Koordinatensystems, das mit dem Ursprung in den Ausgangspunkt 0 des Ions und mit der ζ-Achse in die Feldrichtung gelegt sei (Fig. 1). An Stelle der unter dem Winkel ϑ zur ζ-Achse geneigten geradlinigen Bahn beschreibt das Ion unter

dem Feldeinfluß eine Wurfparabel, die im Mittel in der Entfernung L vom Ausgangspunkt nach der Zeit T durch Zusammenstoß endet. Bezeichnet man als „Ablenkung" A des Kations aus seiner gaskinetischen Bahn das Streckenverhältnis b/a (vgl. Fig. 1), so muß $A \gg 1$ sein, damit von einer maß-

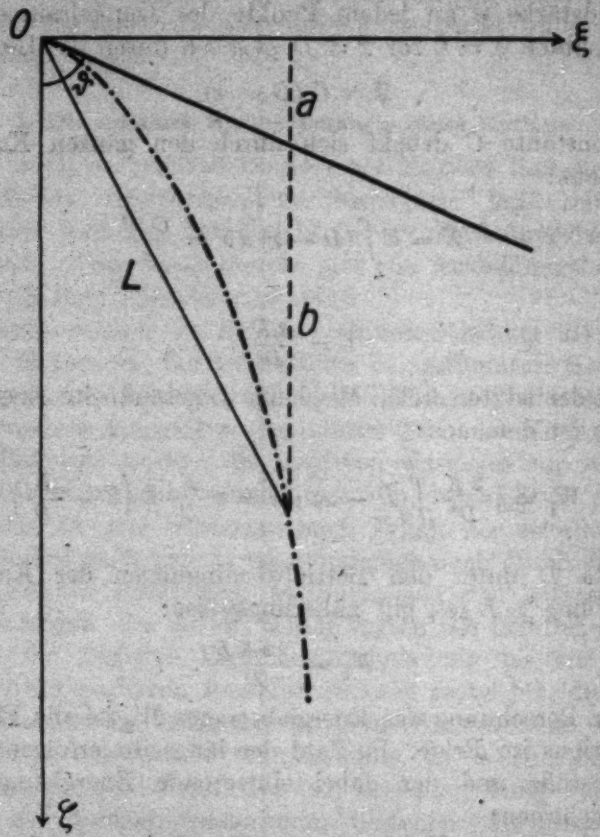


Fig. 1. Die „Ablenkung" eines Kations

gebenden Vorzugsflugrichtung des Ions zur Kathode hin die Rede sein kann. Dies ist bei den Betriebsbedingungen der Kathodenzerstäubung der Fall.

Nimmt man überschlagsmäßig einen konstanten mittleren Feldverlauf $\mathfrak{E} = \frac{K}{D}$ an, so besteht nach den Bewegungsgleichungen für A die Beziehung:

$$(5) \qquad A = \frac{\varepsilon \cdot \mathfrak{E} \cdot T}{2 \cdot m \cdot g \cdot \cos \vartheta},$$

wobei sich T aus der Verknüpfung mit L ergibt:

$$(5a) \qquad L = \sqrt{g^2 T^2 + \frac{\varepsilon^2}{4 m^2} \mathfrak{E}^2 \cdot T^4 + \frac{\varepsilon}{m} \mathfrak{E} \cdot T^3 \cdot g \cdot \cos \vartheta}.$$

Legt man der Berechnung den ungünstigsten Fall $\vartheta = 0$ und die mittleren Betriebsdaten zugrunde: Gasdruck $^1/_{10}$ mm, Gastemperatur 290° abs., Feldstärke $\mathfrak{E} = 600$ Volt pro Zentimeter, und ermittelt die „Ablenkung" A für Wasserstoff und Argon, so folgt für beide etwa $A = 13$. Dies Resultat zeigt, daß die Ionen den größten Teil des Kathodenfalls praktisch *geradlinig in Richtung des Kraftlinienzuges* durcheilen. Experimentell wird dies durch die Tatsache bestätigt, daß sich Gegenstände, die zwischen die Kanalstrahlquelle und Kathode gebracht werden, bildgetreu auf der Kathode abzeichnen.

Die mittlere *Zahl der Zusammenstöße* für ein Kation im Fallraum ist entsprechend gegeben durch das Verhältnis Dunkelraumdicke zu freier Weglänge D/L, ferner sind für den Stoßverlauf die *Gasmoleküle* gegenüber den Ionen als *ruhend* zu betrachten. Der *Stoßakt* selber spielt sich, der geringen Ausbeute bei Ionenstößen entsprechend, praktisch *elastisch* ab, Umladungserscheinungen sind bei der geringen Stromdichte zu vernachlässigen.

Da die Kationen als paralleles Bündel mit einer senkrecht zur Flugrichtung konstanten Dichteverteilung den Kathodenfall durcheilen, folgt für die Häufigkeit der Zusammenstöße unter einem bestimmten Neigungswinkel α der Zentrallinie Kation—Molekül zur Feldrichtung Proportionalität mit $\cos \alpha$. Bei jedem Stoß wird, solange man mit Kontrahenten gleicher Masse zu rechnen hat, die Normalkomponente der Geschwindigkeit ausgetauscht, der mittlere Energieverlust des Ions pro Zusammenstoß beträgt:

$$(6) \qquad U' = \tfrac{1}{2} \cdot m \cdot v_1^2 \int_0^{\pi/2} \cos^3 \alpha \sin \alpha \, d\alpha = \tfrac{1}{2} \cdot m \cdot v_1^2 \cdot \tfrac{1}{4}.$$

Jeder Zusammenprall kostet dem Kation also *ein Viertel seiner Energie*[1]); vom ganzen Kathodenfall behält es demnach, wenn

1) Eine entsprechende Abschätzung findet sich schon bei Güntherschulze an verschiedenen Stellen, z. B. (18).

man die relativ kleine Zunahme der Stoßzahl vernachlässigt, die durch die Ablenkungen aus der geradlinigen Flugbahn entsteht, den Bruchteil:

$$(7)\quad \left\{ W_2 = \varepsilon \frac{2K}{D^2} \left\{ \frac{3}{4} \left(Dx - \frac{x^2}{2} \right)_{x=L}^{x=2L} + \left(\frac{3}{4} \right)^2 \left(Dx - \frac{x^2}{2} \right)_{x=2L}^{x=3L} + \dots \right. \right.$$
$$\left. \left. + \left(\frac{3}{4} \right)^{D/L} \left(Dx - \frac{x^2}{2} \right)_{x=D-L}^{x=D} \right\}.$$

Diese Abschätzung der kinetischen Aufprallenergie

$$(8)\qquad W_k = W_1 + W_2,$$

dürfte in praxi nicht einen Mittel-, sondern näher einen oberen Grenzwert liefern. Es durchlaufen nicht alle Kationen den ganzen Dunkelraum, die Feldverteilung trägt wahrscheinlich nicht den linearen, sondern eher den von Brose (16) aus Starkeffektmessungen geschlossenen Charakter [vgl. dazu auch Güntherschulze (18)], endlich werden die Zusammenstöße nicht immer rein elastisch verlaufen. Daher erschien es erwünscht, experimentell die Brauchbarkeit des gaskinetischen Mittelwertes nachzuprüfen durch Messung der Geschwindigkeitsverteilung der aufprallenden Kationen.

4. Experimentelle Ermittlung der Aufprallgeschwindigkeiten der Kationen

Zur Aufnahme der Energieverteilungskurve wurde die Methode des Gegenfeldes in der nebenstehend schematisch skizzierten Anordnung verwendet (Fig. 2). In einem Zerstäubungsgefäß von 32 cm lichter Weite befand sich gegenüber der Anode A die in der Mitte mit feinen Löchern versehene Al-Kathode K von 12 cm Durchmesser, auf einem gut abschließenden Glaszylinder Z aufliegend. In den durch Z, K und die Glasgrundplatte P gebildeten Hohlraum ragte die als Faradaykäfig ausgebildete Sonde G von 6 cm Durchmesser und 4 mm Tiefe hinein, in etwa 5 mm Abstand von der Kathodenplatte angebracht. Der Hohlraum wurde durch die weite Rohrleitung L_2 mittels einer großen Gaedeschen Stahlpumpe[1]) evakuiert, parallel zu ihr arbeitete ein anderes Pumpenaggregat auf den übrigen Zerstäubungsraum durch L_3, während durch L_1

1) Die Stahlpumpe wurde von der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt, wofür ich zu danken habe.

Argon als Füllgas in die Anordnung einströmte. Zwischen A und K konnte sich so ungestört die Glimmentladung ausbilden, während die durch die Bohrungen von K hindurchschießenden Ionen ohne Zusammenstöße mit Gasatomen auf die Sonde gelangten, wenn sie nicht durch das mittels Flüssigkeitspotentio-

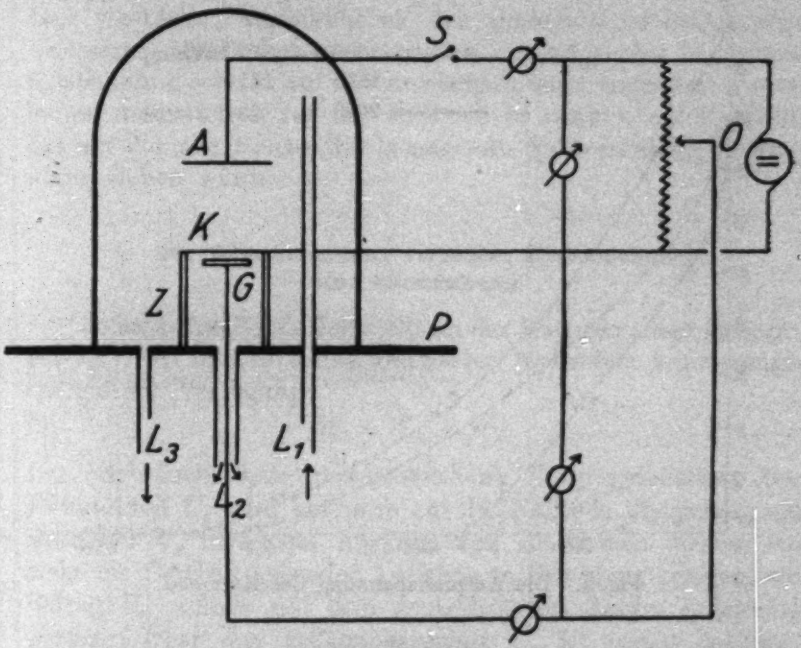


Fig. 2
Apparatur zum Messen der Aufprallgeschwindigkeit der Kationen

meter 0 (Borsäure-Mannitlösung) angelegte Gegenfeld zurückgeworfen wurden.

Da die auftretenden Ionenströme i_J in der Größenordnung der bei dieser umfangreichen Apparatur unvermeidlichen Kriechströme lagen, wurden alle Meßpunkte bei eingeschalteter und abgeschalteter Glimmentladung (S in Fig. 2 geschlossen bzw. geöffnet) aufgenommen und die Störungen durch Differenzbildung eliminiert. Bei hohen Gegenspannungen blieben die Kriechströme allein übrig, unbeeinflußt von der Glimmentladung, so daß sekundäre Störeffekte — etwa durch Elektronenströme — ausgeschlossen waren. Als Kathodenmaterial

diente Aluminium, das dank seiner geringen Zerstäubbarkeit auf die Isolationsverhältnisse keinen Einfluß nahm.

Das Ergebnis der Messungen ist in den nachstehenden Kurven (Fig. 3) dargestellt, für die folgende Beobachtungsdaten gelten:

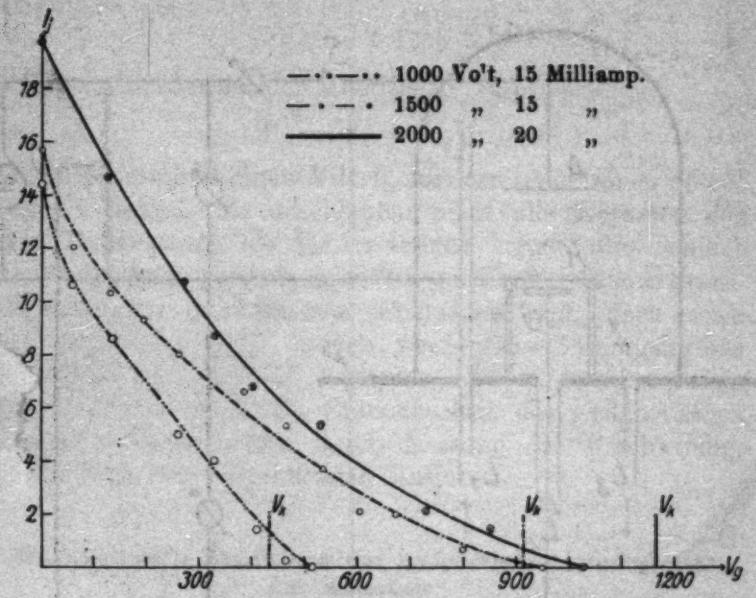


Fig. 3. Die Aufprallspannung der Kationen

Tabelle 1

Kurve	i (Betriebsstrom) μAmp.	K Volt	L cm	D cm	W_1/ε Volt	W_2/ε Volt	$\overline{W}/\varepsilon$ Volt
—·—··	15	1000	0,16	2,25	142	292	255
—·—·	15	1500	0,54	4,23	365	550	380
———	20	2000	0,60	5,36	450	710	400

Der Kurvenverlauf, Ionenstromstärke als Funktion der Gegenspannung V_g aufgetragen, zeigt, welch grobe Näherung es ist, mit einer einheitlichen gaskinetischen Geschwindigkeit der Kationen zu rechnen. Weiter folgt aus ihm das erwartete Resultat, daß die theoretische Voltgeschwindigkeit: $\frac{W_1+W_2}{\varepsilon} = V_k$ erheblich zu hoch liegt, um als Mittelwert in Frage zu kommen,

und mit wachsendem Kathodenfall sogar aus dem praktisch vorkommenden Geschwindigkeitsbereich völlig herausrückt. Will man als mittlere Voltgeschwindigkeit in Anlehnung an die Definition der freien Weglänge die Spannung bezeichnen, nach deren Durchlaufen die Ionenzahl auf den e-ten Teil abgesunken ist, so erhält man die in der Tabelle mit $\bar{W}/\varepsilon$ bezeichneten Größen. Das verstärkte Zurückbleiben des praktisch vorkommenden Voltwertes hinter dem theoretischen mit steigender Kathodenfallspannung scheint auf das Anwachsen einer negativen Raumladung unmittelbar vor der Kathode zu deuten, ein Resultat, das mit der von Brose (16) gemessenen Feldverteilung im Einklang stehen würde.

5. Der Zusammenhang zwischen Kationenenergie und Zerstäubung

Jedes aufprallende Ion stellt an der Kathode einen Energiebetrag W als Summe seiner kinetischen und seiner Ionisierungsenergie zur Verfügung:

$$W = W_k + W_i . \tag{9}$$

Der Verbrauch kann in verschiedener Form geschehen: Der Hauptanteil U_1 wird kalorisch auf die Kathode übergehen, ein Bruchteil U_2 wird zum Auslösen von Elektronen dienen, ein nicht ins Gewicht fallender Anteil kann Strahlung erregen, ein Betrag U_3 endlich mit dem neutralisierten Kation reflektiert werden. Über den Reflexionsverlust U_3 ist wenig bekannt, U_2 hingegen läßt sich bei bekannter Austrittsarbeit φ des Elektrodenmetalls direkt angeben, falls die pro Kation emittierte Elektronenzahl C_e ermittelt ist:

$$U_2 = C_e \cdot \varepsilon\varphi . \tag{10}$$

Aus Messungen von Badareu (19) an Platin läßt sich ersehen, daß hier — und entsprechend wohl auch bei den meisten anderen Metallen — für die Betriebsverhältnisse der Kathodenzerstäubung C_e normalerweise <1 ist. Der Energiebetrag U_2 spielt also bei der Gesamtbilanz kaum eine Rolle (vgl. auch unter 6).

Der Wärmeanteil U_1 verursacht nach der oben skizzierten Auffassung die Kathodenzerstäubung in Form einer Sublimationserscheinung. Schlagartig wird von dem aufprallenden Ion eine kleine Zone um die Einschlagstelle hoch erhitzt, Atome

sublimieren zur Bildung einer gesättigten Metalldampfphase. Doch ein stationärer Zustand wird nicht erreicht, dauernd zieht sich durch Wärmeableitung der Radius der emittierenden Zone weiter, während ihre Temperatur sinkt und das Emissionsvermögen schwindet.

An Stelle des geschilderten Vorganges muß ein weitgehend vereinfachtes Bild treten, um die Erscheinung einer formelmäßigen Behandlungsweise zugänglich zu machen. Es soll daher angenommen werden, daß die Kationenenergie in Gleichverteilung z-Atome auf eine mittlere Temperatur $\bar{T}$ erhitzt, dementsprechend ein Oberflächenausschnitt ΔF für die Zerstäubung wirksam wird. Während eines kleinen Zeitmoments Δt soll sich über diesem Flächenstückchen Sättigungsdampfdruck einstellen und dann die Temperaturerhöhung momentan wieder verschwinden, nachdem der gleiche Zerstäubungseffekt erreicht ist, wie er tatsächlich auftritt. Diese Arbeitshypothese führt zu einem Zusammenhang zwischen U_1 und der Anzahl P der durch Kationenstoß ausgelösten Metallatome über die neu eingeführten Größen z, $\bar{T}$, ΔF und Δt, die dann ihrerseits wieder als Funktionen von U_1 zu diskutieren sind.

U_1 steht, kalorisch gerechnet, mit z und T durch die Definitionsgleichung des Wärmeinhalts der z-Atome in der Beziehung:

$$U_1 = z \cdot m_a \int_{T_0}^{\bar{T}} c \cdot dT, \tag{11}$$

wobei m_a die Masse eines Metallatoms bedeutet, und T_0 die Ausgangstemperatur der Metallkathode. Ersetzt man die spezifische Wärme c durch einen konstanten mittleren Wert $\bar{c}$, so ist die Temperatur des Aufprallfleckes einfach gegeben durch:

$$\bar{T} = \frac{U_1}{z \cdot \bar{c} \cdot m_a} + T_0. \tag{12}$$

Zwischen $\bar{T}$ und dem Gleichgewichtsdampfdruck p über dem Metall wird der Zusammenhang durch die Hertzsche Dampfdruckformel in der für einatomige Gase gültigen Form vermittelt:

$$p = a \cdot e^{-\frac{q}{R \cdot \bar{T}}} \cdot \bar{T}^{-\frac{1}{2}}, \tag{13}$$

wenn q die auf den absoluten Nullpunkt bezogene Verdampfungswärme pro Mol, R die Gaskonstante und a eine Integrations-

konstante bezeichnet. Aus Gl. (13) folgt die Atomzahl N im Kubikzentimeter des Metallgases:

$$N = \frac{p}{k\bar{T}} \tag{14}$$

und aus ihr wiederum N', die sekundlich von der auf $\bar{T}$ erhitzten Oberflächeneinheit unter Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung emittierte Anzahl Metallatome:

$$N' = N \cdot \sqrt{\frac{k \cdot \bar{T}}{2\pi m_a}}. \tag{15}$$

Diese Größe, multipliziert mit dem Oberflächenfaktor $\Delta\bar{F}$ und dem wirksamen Zeitmoment $\Delta\bar{t}$, gibt die gesuchte Zahl P der

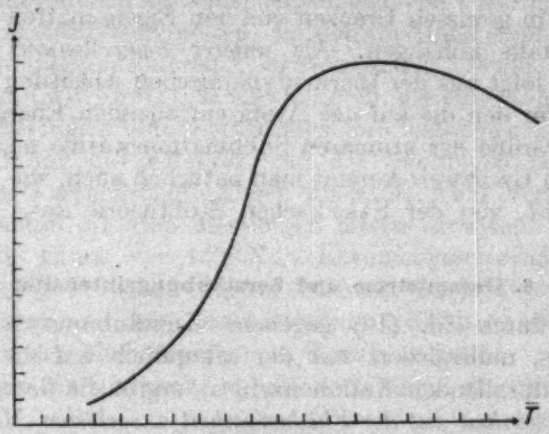


Fig. 4

durch einen Kationenstoß ausgelösten Zerstäubungspartikel, die jedoch noch keineswegs identisch zu sein braucht mit der endgültig aus der Kathode emittierten Atomzahl (vgl. unten). Für P lautet demnach der Endausdruck:

$$P = A \cdot \bar{T}^{-1} \cdot e^{-\frac{q}{R \cdot \bar{T}}} \cdot \Delta\bar{F} \cdot \Delta\bar{t}. \tag{16}$$

In dieser Gleichung kommt die Temperaturabhängigkeit noch nicht rein zum Ausdruck, weil $\Delta\bar{F}$ und $\Delta\bar{t}$ die Temperatur implizite enthalten. Dieser Einfluß läßt sich aber qualitativ abschätzen. Mit steigender Kationenenergie U_i wächst die am Emissionsakt teilnehmende Atomzahl z, dadurch steigt $\bar{T}$ lang-

samer an als nach Gl. (12) für $z = \text{const}$ zu erwarten. Gleichzeitig steigt aber auch ΔF und $\Delta \bar{t}$ anfangs an und wirkt im gegenläufigen Sinne, so daß der Zusammenhang zwischen U_1 und P — graphisch dargestellt — einen steil exponentiellen Anstieg nimmt, wie ihn etwa für die Glühelektronenemission die Richardsonsche Kurve zeigt. Für hohe Aufprallgeschwindigkeiten umgekehrt verlagert sich die Kationenwirkung immer mehr in die Tiefe, mit einer Zunahme von z geht eine Abnahme der wirksamen Oberfläche ΔF Hand in Hand und führt zu einem verlangsamten Anstieg, ja zu einer Umkehr des Kurvenverlaufes (Fig. 4).

Bei welchen Kationengeschwindigkeiten der fallende Teil der Charakteristik erreicht wird, läßt sich a priori nicht sagen und wird in gewissen Grenzen von den Eigenschaften des Elektrodenmetalls abhängen. Als *unterer Schwellenwert* der Zerstäubung folgt aus der thermodynamischen Ableitung der Wert von U_1, für den die auf das Atom entfallenden Energiebeträge noch die Größe der atomaren Sublimationswärme w_a erreichen. Zu diesem Grenzwert kommt man natürlich auch, wie Holst (7) gezeigt hat, von der Starkschen Stoßtheorie aus.

6. Gesamtstrom und Zerstäubungsintensität

Die durch Gl. (16) gegebene Zerstäubungswirkung des Einzelions, multipliziert mit der sekundlich auf die Flächeneinheit aufprallenden Kationenzahl n_i, ergibt die *Gesamtzahl der in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit ausgelösten Metallatome, die Zerstäubungsintensität I. Auf diese Definition sei hier ausdrücklich aufmerksam gemacht,* da sich alle bisherigen Deutungsversuche der Kathodenzerstäubung auf den tatsächlichen Gewichtsverlust der Kathode Q beziehen, der mit I keineswegs parallel läuft. Wie später unter 7. ausführlicher gezeigt wird, kehrt der Hauptanteil des zerstäubten Metalls durch Diffusion zur Kathode zurück; daher werden in Q schon Sekundärfaktoren mitgemessen, die den eigentlichen physikalischen Vorgang verschleiern und durch Umrechnung der experimentellen Resultate auf die Zerstäubungsintensität I eliminiert werden müssen.

Die *Kationenzahl* n_i bestimmt sich aus der gemessenen Stromdichte i nach Abzug des Elektronenstromanteils, der durch den Ionenaufprall ausgelöst wird. In Analogie zur thermischen Theorie der Kathodenzerstäubung muß man diesen

Auslösevorgang als *Glühelektronenemission* deuten, die von dem auf die Temperatur $\bar{T}$ erhitzten Flächenelement ΔF während der Zeit $\Delta \bar{t}$ ausgeht. Die pro Ionenstoß frei gemachte Elektronenzahl C_e muß dementsprechend als Funktion der Aufprallenergie eine Charakteristik zeigen, die vollkommen der in Fig. 4 gegebenen Zerstäubungskurve ähnelt; für die einzelnen Metalle wird sie sich vor allem nach der Größe der Austrittsarbeit φ unterscheiden gemäß der Richardsonschen Beziehung. So gilt:

$$C_e = A' \cdot \sqrt{\bar{T}} \cdot e^{-\frac{\varphi}{k \cdot \bar{T}}} \cdot \Delta F \cdot \Delta \bar{t}. \tag{17}$$

Die experimentellen Unterlagen für die Größe und den Verlauf von C_e sind noch recht unzureichend (20). Für die vorausgesagte Kurvenform sprechen Messungen von Cheney (21) bei kleinen Voltgeschwindigkeiten, die sich im Sinne einer exponentiellen Anfangscharakteristik deuten lassen, sowie Beobachtungen von Campbell (22) und anderen, die eine Abnahme der Ausbeute bei hohen Voltgeschwindigkeiten feststellen.[1]) Über die Größenordnung des Effektes sind die Meinungen noch recht geteilt, die Versuchsbedingungen auch oft nicht vergleichbar. Die saubersten direkten Messungen lassen erwarten, daß günstigstenfalls kaum vor 1500 Volt Kationengeschwindigkeit C_e den Betrag 1 erreichen dürfte, während nach Energieverteilungsmessungen in der Glimmentladung Güntherschulze (18) kürzlich zu erheblich niedrigeren Werten gelangt.

Für die Kationenzahl n_j gilt nach allem die Beziehung:

$$n_j = \frac{i}{e \cdot (1 + C_e)} \tag{18}$$

und damit für die Zerstäubungsintensität I die *Endgleichung*:

$$I = \frac{i}{e(1 + C_e)} A \bar{T}^{-1} \cdot e^{-\frac{\varphi}{R \bar{T}}} \cdot \Delta F \Delta \bar{t}. \tag{19}$$

1) *Anmerkungen bei der Korrektur*: H. Baerwald (Ann. d. Phys. 65. S. 178. 1921) hat, wie der Verfasser nachträglich feststellte, eine Kurve für die Sekundärstrahlung aus den damals vorliegenden Messungen entnommen, die dem durch (17) gegebenen Kurvenverlauf entsprechen würde. Ferner weist J. Hahn (Z. f. Phys. 14. S. 368. 1923) darauf hin, daß seine Kurven für die Auslösung von Sekundärelektronen beim Durchgang von Kanalstrahlen durch feste Körper sehr ähnlich dem nach dem Richardsonschen Gesetz zu erwartenden Anstieg exponentiell verlaufen. Im Gebiet der α-Strahlen hat A. Becker (Ann. d. Phys. 75. S. 217. 1924) den Parallelismus zwischen Glühelektronenemission und Sekundärstrahlauslösung näher verfolgt.

In ihr wird eine *Vernachlässigung des Elektronenstromes* — $C_e = 0$ — nicht die Kurvenform völlig ändern, aber mit wachsendem $\bar{T}$ die Punkte zu tief legen und so *zu früh den Eindruck des Umbiegens* hervorrufen.

7. Die Ausbreitung der Zerstäubungspartikel

In Gl. (19) *ist der eigentliche physikalische Inhalt des Zerstäubungsvorganges formuliert.* Direkt der Messung zugänglich ist aber normalerweise nicht die Zerstäubungsintensität I, die Emission der Kathode im Hochvakuum, sondern ein Dank

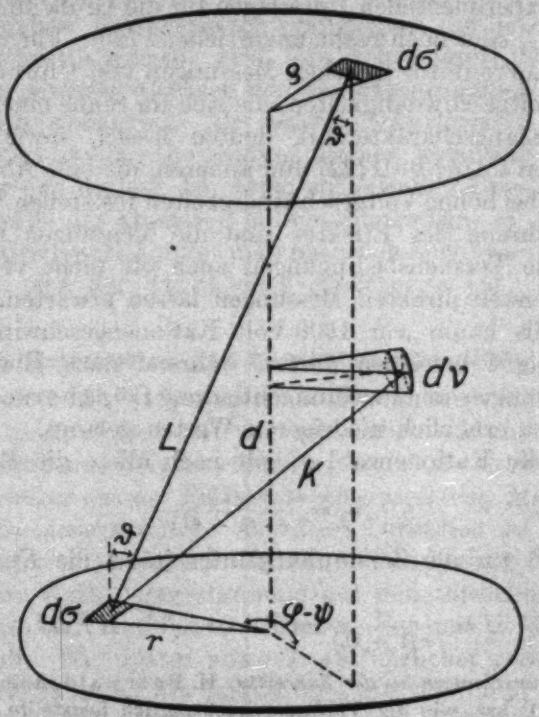


Fig. 5

der Anwesenheit des Füllgases verkleinerter Gewichtsschwund I'. An Stelle dessen wird oft besser (12) die Beschlagsdichte I_b einer Auffangplatte als Kriterium der Zerstäubungsintensität benutzt. Um aus einer dieser Größen wieder rückwärts auf I zu schließen, muß man die Ausbreitung der Metallteilchen im Gasraum näher verfolgen.

a) Der Hochvakuumfall

Ein im Metallverbande gleichmäßig gebundenes Atom wird, thermisch hoch erregt, mit einer Wahrscheinlichkeit den festen Zustand verlassen, die mit dem Kosinus des wachsenden Neigungswinkels zwischen seiner Bewegungsrichtung und der Flächennormale sinkt. Dieser Gesichtspunkt, unterstützt durch Beobachtungen über die Beschlagsausbreitung, macht es vom Standpunkt der Verdampfungstheorie aus plausibel, das *Lambertsche Kosinusgesetz* für die vom Füllgas ungestörte Beschlagsausbreitung als gültig anzunehmen.

Für die Umrechnung der Beschlagsdichte I_b auf I gilt dann folgende Überlegung: Gegeben sei, wie schon oben, eine plattenförmige Elektrodenanordnung; zwischen der kreisrunden Kathode vom Radius a mit den Polarkoordinaten r und φ und der Anode sei eine Auffangscheibe (Polarkoordinaten ϱ und ψ) im Abstand d von der Kathode parallel und zentriert eingeschoben. Bedeutet K die Zerstäubungsintensität in der Normalen, l die Verbindungsstrecke zweier beliebiger Flächenelemente $d\sigma \to d\sigma'$ (vgl. Fig. 5), so folgt als Zerstäubungswirkung von $d\sigma$ auf $d\sigma'$:

$$(20)\quad J' = K \cdot d\sigma\, d\sigma' \frac{\cos^2 \vartheta}{l^2} = K\, d\sigma\, d\sigma' \frac{d^2}{\left(r^2 + \varrho^2 - 2r \cdot \varrho \cos(\varphi - \psi) + d^2\right)^2}.$$

Die Gesamtwirkung der Kathode auf das Element $d\sigma'$ beträgt:

$$(21)\quad J = K\, d\sigma'\, d^2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{a} \frac{r\, dr\, d\varphi}{\left(r^2 + \varrho^2 + d^2 - 2r\varrho \cdot \cos(\varphi - \psi)\right)^2},$$

wobei die Integration über den Winkel ergibt:

$$(21\,a)\quad J = K\, d\sigma'\, d^2 \cdot 2\pi \int_{r=0}^{a} \frac{(r^2 + \varrho^2 + d^2)\, r\, dr}{\left\{(r^2 + \varrho^2 + d^2)^2 - 4r^2\varrho^2\right\}^{3/2}}$$

und die Integration über den Radius:

$$(21\,b)\quad J = K\, d\sigma' \frac{\pi}{2} \left[\frac{a^2 - d^2 - \varrho^2}{\sqrt{(a^2 + d^2 + \varrho^2)^2 - 4a^2\varrho^2}} + 1 \right].$$

Es folgt als Bestäubungsintensität auf eine Auffangscheibe vom Radius ϱ_0:

$$(22)\quad \begin{cases} I_b = K \dfrac{\pi}{{\varrho_0}^2} \displaystyle\int_{\varrho=0}^{\varrho_0} \varrho\, d\varrho \left[\frac{a^2 - d^2 - \varrho^2}{\sqrt{(a^2 + d^2 + \varrho^2)^2 - 4a^2\varrho^2}} + 1 \right] \\ \quad = \dfrac{K\pi}{2{\varrho_0}^2} \left\{ a^2 + d^2 + {\varrho_0}^2 - \sqrt{(a^2 + d^2 {\varrho_0}^2)^2 - 4a^2 {\varrho_0}^2} \right\}. \end{cases}$$

Für $\varrho_0 = \infty$ ergibt sich natürlich die oben definierte Gesamtintensität:

$$I = K\pi. \tag{23}$$

b) Das Ausbreitungsgesetz im Füllgas

Der Störeinfluß des Füllgases macht sich auf zweierlei Weise bemerkbar, er schwächt den primären Ausbreitungsvorgang und überlagert I_b durch einen Diffusionsanteil I_d.

Jeder durch Gl. (20) dargestellte geradlinige Zerstäubungsstrahl wird durch Zerstreuung exponentiell geschwächt, es gelangt von $d\sigma$ nach $d\sigma'$ also nur der Bruchteil:

$$J_s' = K\, d\sigma\, d\sigma' \frac{\cos^2\vartheta \cdot e^{-\frac{i}{\lambda}}}{l^2}. \tag{24}$$

Die Integration dieser modifizierten Gleichung läßt sich nicht mehr geschlossen durchführen, doch kann man die Gesamtwirkung der Kathode auf die Auffangplatte durch Annahme eines konstanten Exponentialgliedes in die Grenzen einschließen:

$$\left\{ \frac{K\cdot\pi}{2\varrho_0^2}\left\{ a^2 + d^2 + \varrho_0^2 - \sqrt{(a^2+d^2+\varrho_0^2)^2 - 4a^2\varrho_0^2}\right\} \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}} > J_b' > \frac{K\cdot\pi}{2\varrho_0^2}\left\{\ \right\} \cdot e^{-\frac{\sqrt{a^2+d^2}}{\lambda}} \right. . \tag{25}$$

Die Berechnung des Diffusionsgliedes macht es erforderlich, von der bisher benutzten optischen Analogie abzugehen und, ähnlich wie in einer früheren Arbeit des Verfassers (11), die Elektroden als genügend ausgedehnt gegenüber Auffangplattengröße und -abstand zu betrachten, um das Problem als lineares behandeln zu können. In der x-Richtung senkrecht zur Plattenebene, von der Kathode $x = 0$ aus gerechnet, bildet sich dann gemäß der oben definierten Zerstreuung ein Dichtegefälle des Metalldampfes aus, das im ersten Augenblick den Gradienten zeigt:

$$\frac{dE}{dx} = K\pi e^{-\frac{x}{\lambda}} \cdot \frac{1}{\lambda} \tag{26}$$

und einem Druckgefälle entspricht:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{3}{\Omega_1^2}\,\frac{dE}{dx}. \tag{26a}$$

N = sekundlich durch die Querschnittseinheit tretende Anzahl,
Ω_1 = mittlere Geschwindigkeit,
m = Masse

} der Metallatome.

Gemäß dieser Druckverteilung setzt eine Diffusion ein:

$$-D\frac{dp}{dx} = \tfrac{1}{3} N \cdot m\, \Omega_1^{\,2} \tag{27}$$

die alsbald, da der Diffusionskoeffizient $D = \frac{\pi}{8}\lambda\,\Omega_1$ wegen der geringen Dichte des Metalldampfes gegenüber dem Füllgas im Gasraum konstant ist, zur Herstellung eines linearen Druckabfalles, d. h. zum Verschwinden des Exponentialgliedes in Gl. (26) führt. Die Grenzbedingungen, die den sekundlich durch die Querschnittseinheit fließenden Diffusionsstrom $N\,m = I_d \cdot m$ endgültig festlegen, lauten: $p = 0$ an der Auffangplatte, denn jedes aufprallende Metallteilchen soll absorbiert werden, und $p = p_k$ an der Kathode. Dabei ergibt sich p_k durch Integration von Gl. (27) als:

$$p_k = \frac{J_d \cdot 8\,\Omega_1 d \cdot m}{3\pi\lambda}. \tag{28}$$

Der Dampfdruck vor der Kathode ist aber noch durch eine zweite Bedingung festgelegt; unter seinem Einfluß wird die Kathodenoberflächeneinheit sekundlich von $p_k \cdot \Omega_1/4kT$ Atomstößen des Metallgases getroffen, von denen ein Bruchteil c_1 zur Absorption der betreffenden Metallatome führt. Da im ganzen pro Zeiteinheit und Flächeneinheit $K \cdot \pi$-Atome emittiert werden, muß also die Bilanz gelten:

$$K\pi - c_1 \frac{p_k \cdot \Omega_1}{4\,k\,T} = I_d + J_b. \tag{29}$$

Nach Einsetzen von Gl. (28) und Umformen folgt für I_d der Endausdruck:

$$I_d = \frac{K \cdot \pi - J_b}{\left\{1 + c_1 \frac{2\,d}{\pi\,\lambda}\right\}}. \tag{30}$$

Da nach Gl. (25) $I_b \ll K\pi$ und ebenso $\frac{d}{\lambda} \gg 1$ unter den normalen Betriebsbedingungen der Kathodenzerstäubung, da ferner c_1 sich nicht beträchtlich von 1 unterscheiden dürfte, wird im allgemeinen die Näherungsformel genügen:

$$I_d = \frac{K\pi^2 \cdot \lambda}{2\,d}. \tag{30a}$$

Die Folgerung aus Gl. (30a), daß sich die Bestäubungsintensität der Auffangplatte umgekehrt proportional mit ihrem Abstand zur Kathode ändert, läßt sich an den Messungen von

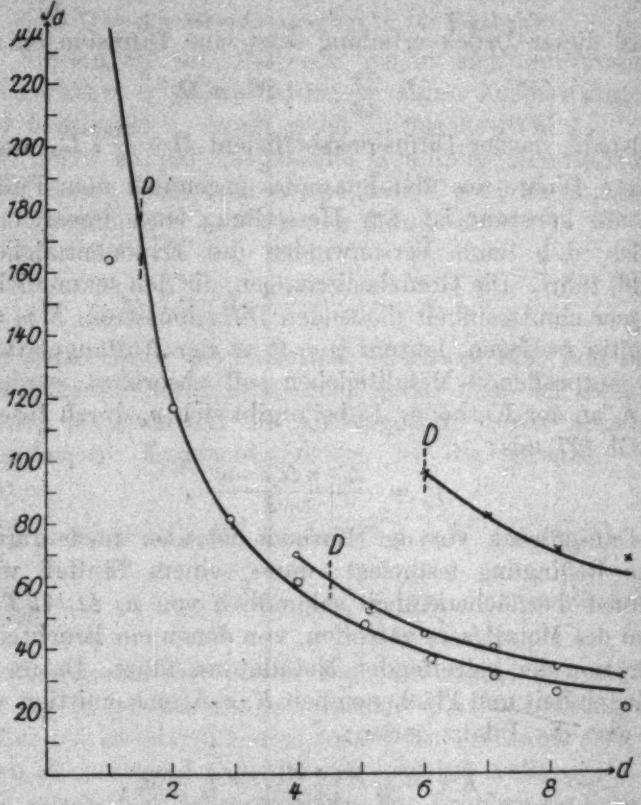


Fig. 6
Beschlagsdichte als Funktion des Abstandes: Kathode–Auffangplatte

Blechschmidt (12) (Fig. 8) kontrollieren.[1]) Die dort festgelegten Punkte sind in der nachstehenden Fig. 6 neben den

1) In einer eben erschienenen Arbeit von Güntherschulze (29) wird die durch (30a) geforderte Beziehung zum Gasdruck und Plattenabstand ebenfalls empirisch gefunden. Seine danach aufgestellte Formel für den Gewichtsverlust der Kathode: $Q = \frac{C \cdot K}{d \cdot p}$ steht mit ihrer linearen Beziehung zwischen Q und dem Kathodenfall K im Gegensatz zu den Messungen von Blechschmidt (12) und zu dieser Theorie, die auf einen sehr viel komplizierteren Zusammenhang [vgl. Gleichung (19)] hinweisen.

zu ihnen berechneten Hyperbeln eingetragen; die Übereinstimmung ist völlig befriedigend. Daß bei der untersten Kurve an den Enden die Meßwerte unter den berechneten liegen müssen, wird ohne weiteres aus der Lage der Dunkelraumsgrenze D verständlich bzw. aus dem großen Abstand der Auffangplatte, für den das Diffusionsproblem nicht mehr als völlig linear anzusehen ist.

8. Die Zerstäubungsintensität als Funktion der Betriebsbedingungen; Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Die Theorie hatte aus Gleichung (19) gefolgert, daß keine Proportionalität zwischen Zerstäubungsintensität und Ionenaufprallenergie bestehe, vielmehr anfänglich ein exponentieller Anstieg, mit wachsender Tiefenwirkung ein Umbiegen der Kurve und langsamer Abfall zu erwarten sei. Gleichung (30a) ermöglicht eine Berechnung der Zerstäubungsintensität aus der Beschlagsdichte der Auffangplatte und damit eine Kontrolle der theoretischen Voraussage an den von Blechschmidt (12) erhaltenen Kurven. Zu beachten ist jetzt allerdings, daß die Umrechnung der Meßpunkte im Abszissen- wie Ordinatenmaßstab auch noch die Unsicherheiten zur Geltung bringt, die der Bestimmung von Druck und Dunkelraumdicke anhaften. Experimentell sind folgende *Maximalfehlergrenzen* kaum zu unterschreiten:

$$D\ {}^1/_2\,\text{mm};\quad p\ 5\%;\quad i\ 5\%;\quad K\ 25\ \text{Volt}.$$

Nach der unter 4. beschriebenen experimentellen Untersuchung ist der gaskinetisch errechnete Wert der Kationenaufprallenergie zu groß. Trotzdem soll er in Ermangelung eines theoretisch richtigen Energiewertes im folgenden benutzt werden, da er nur eine mit wachsenden Voltbeträgen steigende Dehnung des Abszissenmaßstabes, also keine prinzipielle Änderung der Kurvengestalt, hervorruft. Mit derselben Begründung kann bei der Kurvendarstellung für die unabhängige Variable T der Gleichung (19) direkt die Voltspannung V_k der aufprallenden Kationen eintreten. Der *Elektronenstromanteil* am Gesamtstrom soll *in den folgenden Figuren nicht berücksichtigt* werden, um nicht neue Unsicherheiten, da zu seiner Berechnung noch die exakten Unterlagen fehlen (vgl. oben), hineinzutragen.

Fig. 7a und 7b zeigen den Verlauf der 50 bzw. 20 Milliamperekurven für Silber und Gold in Wasserstoff. Der *Kurven-*

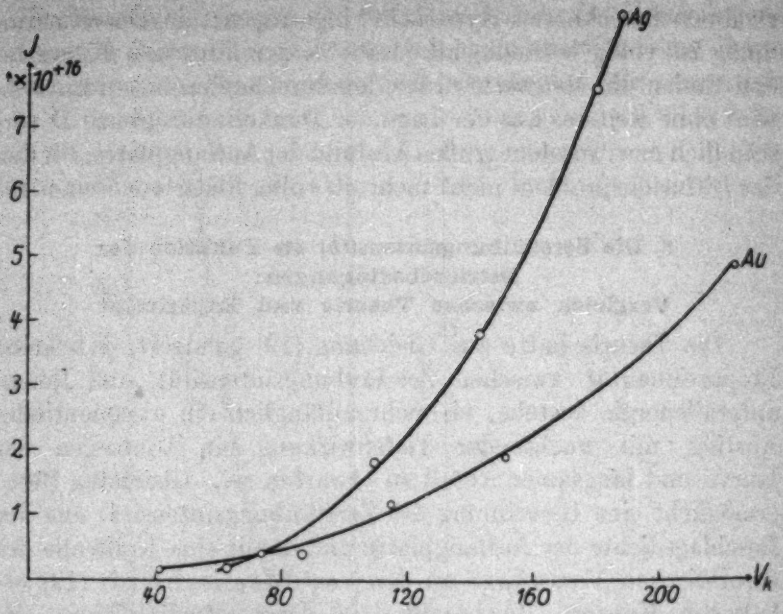


Fig. 7a. Zerstäubungsintensität von Silber und Gold in Wasserstoff (Betriebsstrom 50 Milliamp.)

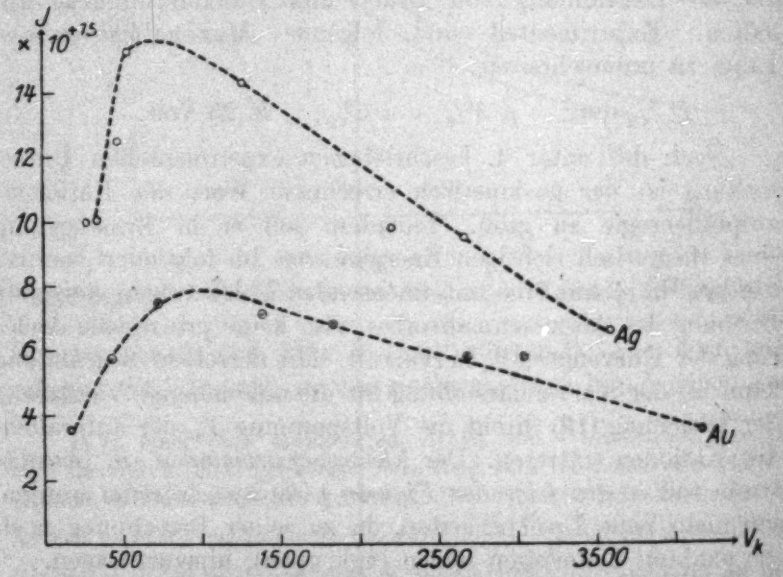


Fig. 7b. Zerstäubungsintensität von Silber und Gold in Wasserstoff (Betriebsstrom 20 Milliamp.)

gang entspricht in seinem exponentiellen Anstieg vollkommen den theoretischen Erwartungen, der Abfall wird durch den hinzutretenden Elektronenstrom vorgetäuscht sein. Auffällig erscheint im übrigen, daß sich die Charakteristik für 50 Milliampere in ihrem mit der 20 Milliamperekurve koinzidierenden Spannungspunkt auch nicht näherungsweise unter der Annahme, daß die Zerstäubungsintensität proportional mit der Stromdichte ansteigt, auf diese umrechnen läßt. Dafür kann

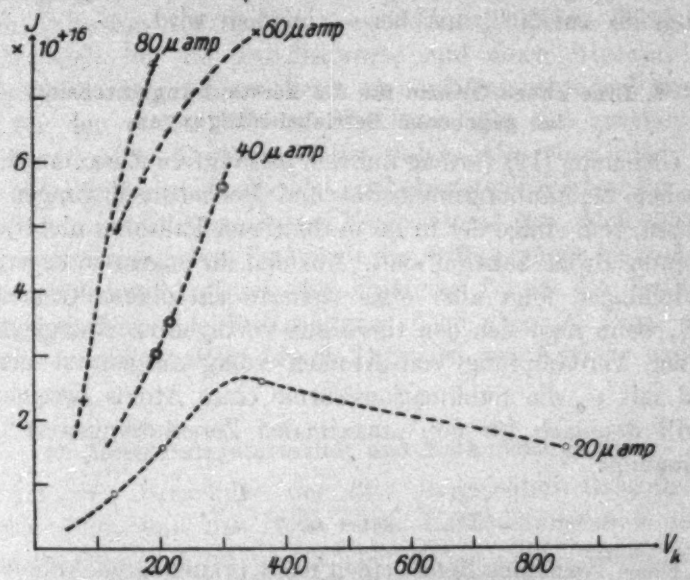


Fig. 8. Stromstärkebeziehung im Argon

man wohl nicht nur die Unsicherheit in der Spannungsabszisse verantwortlich machen, sondern hat an sekundäre Komplikationen zu denken, die mit wachsender Stromdichte und entsprechend steigendem Druck an Einfluß hervortreten. So bilden sich z. B. nach Untersuchungen von Smyth (23) durch Elektronenstoß im Wasserstoff bei höheren Drucken H^+- und H_3^+-Ionen, die beide, das erstere durch seine chemische Aktivität (vgl. unten), das andere durch seine größere Masse, die Zerstäubungsintensität vergrößern würden.

Der Zusammenhang zwischen Zerstäubungsintensität und Stromstärke muß reiner folgen aus Meßkurven in einem Edelgas. Hier liegen Messungen von Blechschmidt (12) im Argon

vor (vgl. Bechschmidt, Tab. 6), deren Daten, wenn man Proportionalität zwischen Stromstärke und Beschlagsdichte bei konstantem Kathodenfall erwartet, geradezu widersinnig erscheinen. Nach (30a) umgerechnet erhält man die Darstellung in Fig. 8, in der jetzt das krasse Überschneiden der beiden obersten Stromstärkekurven verschwunden ist und eine Proportionalität zwischen Stromstärke und Zerstäubungsintensität innerhalb der sehr erheblichen Fehlergrenzen — die Dunkelraumdicke und damit die Lage der Kurvenpunkte ist bei den niedrigsten Voltwerten bis auf 50% unsicher — möglich wird.

9. Eine obere Grenze für die Zerstäubungsintensität bei gegebenen Betriebsbedingungen

Gleichung (19) vermag nur den *qualitativen* Zusammenhang zwischen Zerstäubungsintensität und Betriebsbedingungen anzugeben, weil einige der in ihr enthaltenen Faktoren nicht nach absoluter Größe bekannt sind. Aus den ihr zugrunde liegenden Vorstellungen folgt aber ohne weiteres ein oberer Grenzwert für I, wenn man sich den thermisch verfügbaren Energieanteil U_1 zur Verdampfung von Atomen völlig ausgenutzt denkt. Wird mit w_a die Sublimationswärme eines Atoms bezeichnet, so gilt demnach für den „maximalen Zerstäubungswert" die Bedingung:

$$I_{\max} = \frac{i}{e(1 + C_i)} \cdot \frac{U_1}{w_a}. \tag{31}$$

Diese Beziehung liefert einen recht brauchbaren Anhalt für die Größenordnung des zu erwartenden Effektes, wie an zwei beliebig herausgegriffenen Beispielen für Silber als Kathodenmaterial gezeigt sei.

Tabelle 2

Gas	i μAmp.	V_k Volt	D cm	$I_{\max} \cdot w_a$ cal	I_d μμ	$I \cdot w_a$ cal	$I/I_{\max}$ %
Ar	0,18	127	0,43	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	8	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	19,3
H_2	0,18	482	2,7	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	69	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	8,4

Die experimentell aufgewandte Verdampfungswärme $I \cdot w_a$, aus I_d nach (30a) ermittelt, ist in der letzten Spalte der maximal zur Verfügung stehenden gegenübergestellt. In der zweiten Zeile der Tabelle würde diese prozentuale Energieausnutzung

noch günstiger aussehen, wenn der Elektronenstrom und der Umstand berücksichtigt würde, daß V_k mit wachsenden Werten immer stärker den experimentell gemessenen Größen voraneilt.

Der Wirkungsgrad des primären Prozesses der Atomauslösung durch Kanalstrahlstoß ist also ein außerordentlich guter. Für den Beobachter der Zerstäubungsintensität tritt er normalerweise nicht direkt in Erscheinung, da der weitaus größte Teil aller frei gemachten Atome bei dem gegen die freie Weglänge großen Abstand von Auffangplatte und Gefäßwänden durch Diffusion zur Kathode zurückkehrt. Nach (30a) berechnet sich für die Tabellenwerte und einen Abstand der Auffangplatte von 5,5 cm dieser zurückdiffundierende Prozentsatz für den ersten Fall zu 99,5 Proz., für den zweiten zu 97,3 Proz. Allen Rechnungen ist dabei, wie schon oben, als freie Weglänge an Stelle des unbekannten Wertes für das Metallatom im Füllgas die des Füllgasatoms bzw. Moleküls im Füllgas zugrunde gelegt.[1]) Würde die Auffangplatte bis auf den kleinstmöglichen Abstand, die Falldicke D, an die Kathode herangeschoben, so würden immer noch *etwa 93 Proz. aller ausgelösten Metallteilchen durch Diffusion zur Kathode zurückgezwungen.*

10. Zerstäubungsintensität und Kathodenmaterial

Aus der Grundidee der hier vorgelegten thermischen Theorie folgt, daß die Rolle eines Kathodenmaterials beim Zerstäubungsprozeß im wesentlichen durch seine *Sublimationswärme* bestimmt wird. Nach Gleichung (19) tritt als *sekundärer Gesichtspunkt* neben diesen im Exponentialglied wirksamen Faktor die *Austrittsarbeit für die Elektronen*, die den Ionenanteil

---

1) Diese Annahme einer einheitlichen Weglänge für die verschiedenen Metalle kann natürlich zu erheblicheren Fehlern in den quantitativen Resultaten Anlaß geben, doch fehlen bisher noch fast überall die Daten für den Radius des ungeladenen Metallatoms, die etwa eine Berechnung von λ nach dem Maxwellschen Ausdruck gestatten würden. Nur für Silber liegt nach Kenntnis des Verfassers eine ziemlich gesicherte Bestimmung des Atomradius vor (s. F. Bilz, Zeitschr. f. Phys. **32**. S. 81. 1925), nach der sich die Maxwellsche Weglänge λ_m ergeben würde: Argon $\lambda_m = \lambda_{\text{Argon}}$ 1,36; H_2 $\lambda_m = \lambda_{H_2} \cdot 1{,}14$. Entsprechend ändern sich die Endwerte in Tabelle 2: I/I_{max} Ar = 14,2 Proz; H_2 = 7,4 Proz. und der zur Kathode zurückkehrende prozentuale Anteil der Metallatome: 99,4 Proz. bzw. 96,9 Proz.

des Betriebsstromes mitbestimmt, sowie in gewissen Grenzen die *Wärmeleitfähigkeit* und die *Gitterstruktur* des Metalls, die auf die Energiebilanz und die Eindringtiefe des Kations rückwirken. Es ist demnach zu erwarten, daß für den steil ansteigenden Teil der Intensitätskurven nach (19) die *Reihenfolge der Metalle nach steigender Zerstäubbarkeit im allgemeinen*

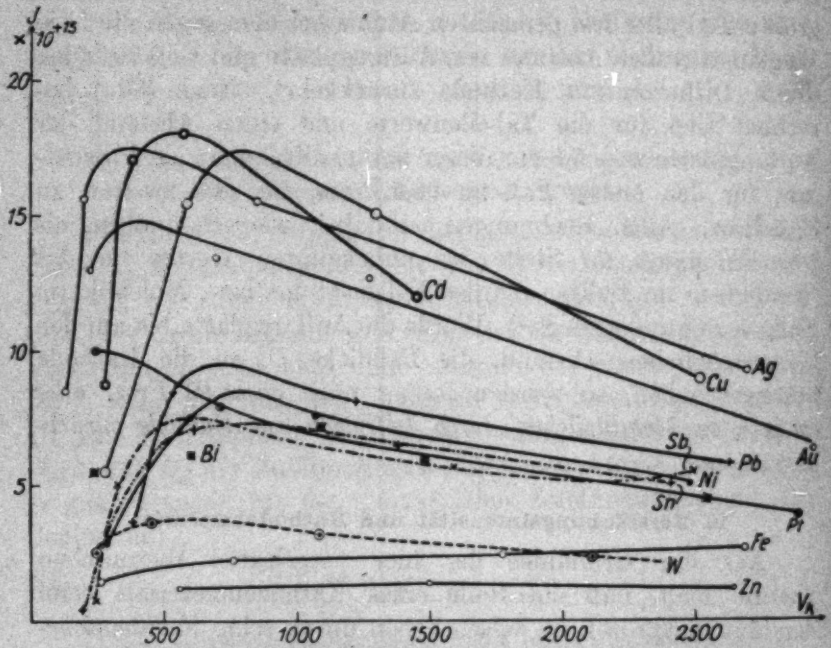


Fig. 9. Zerstäubungsintensität der verschiedenen Metalle

übereinstimmt mit einer Einordnung nach sinkenden Sublimationswärmen.

Alle bisher in der Literatur angegebenen Zerstäubungsreihen beziehen sich auf die in gleichen Zeiträumen abgestäubte *Gewichtsmenge* des Kathodenmetalls, falls sie nicht rein auf qualitativer Schätzung beruhen. Diese Gewichtsmenge ist aber ein *falscher Maßstab* bei der Beurteilung der quantitativen Verhältnisse, die *Beobachtungen müssen*, wie oben gezeigt, *auf die pro Zeit- und Flächeneinheit ausgelöste Anzahl der Metallatome, die Zerstäubungsintensität I, bezogen werden.* Für eine derartige Umrechnung liegen bisher nur die ausreichenden Daten in der voranstehenden Arbeit von Blechschmidt (12)

vor. Das bei ihm gegebene Beobachtungsmaterial ist allerdings auch noch *nicht völlig einwandfrei* zur Prüfung des theoretisch behaupteten Zusammenhangs zwischen Zerstäubungsintensität und Sublimationswärme geeignet, weil es zweifellos bei einer Reihe unedlerer Metalle nicht gelingt, ohne intensive thermische Behandlung im Hochvakuum von Oberflächenschichten frei zu kommen. Bei Magnesium, Aluminium und gelegentlich auch Zink dokumentierte sich die Existenz solcher Schichten direkt optisch durch die von den Kationen erregte Fluoreszenz. Diese *Sekundärstörungen*, von denen die Theorie bisher völlig absieht, müssen natürlich die *Reihenfolge zuungunsten solcher Metalle verschieben.*[1]) Daher kommen bei der Beurteilung der primären Zerstäubbarkeit auch *nur in Edelgasen vorgenommene Messungen in Frage*, bei denen chemische Einflüsse weitgehend ausgeschaltet sind (vgl. auch 12).

Die in Argon für 13 Metalle erhaltenen Intensitätskurven zeigt Fig. 9. Die Charakteristiken ordnen sich hier, wie man sieht, in drei Gruppen, zwischen denen man ohne weiteres in der Zerstäubbarkeit unterscheiden kann. Um innerhalb der Gruppen bei den durch die Umrechnung vergrößerten Fehlergrenzen aber eine Ordnung herstellen zu können, muß als Kriterium die für den Elektronenstrom maßgebende Austrittsarbeit φ mit herangezogen werden, da — wie oben — die Nichtberücksichtigung des Elektronenstromes für das frühe Absinken der Kurven verantwortlich sein dürfte. Die Werte für die Austrittsarbeiten sind, bis auf den Wolframwert nach Dushman, einer Arbeit von Güntherschulze (24) entnommen und auf die erste Stelle nach dem Komma abgerundet worden.

In der folgenden Tabelle sind die Sublimationswärmen der einzelnen Metalle W_s in Kilokalorien pro Grammatom an-

1) *Anmerkungen bei der Korrektur*: Bei Zn hat der Verfasser inzwischen experimentell festgestellt, daß eine sehr starke Zerstäubung in Wasserstoff wie auch in Argon plötzlich einsetzt, wenn die Elektrode durch Kationenbombardement bis auf etwa 200° C erhitzt wird. Damit dürfte sich der Widerspruch in der Literatur über die Zerstäubbarkeit des Zn aus besserer bzw. schlechterer Kühlung der Kathode erklären. Ob bei dieser Erwärmung durch Abdestillieren von Oberflächenschichten die dem Zn eigentümliche, theoretisch als sehr hoch anzunehmende, Zerstäubbarkeit des reinen Zn zum Ausdruck kommt oder bei dem hohen Dampfdruck des Metalls schon ein gewisser, makroskopischer Verdampfungseffekt hinzutritt, läßt sich noch nicht sicher entscheiden.

gegeben, berechnet nach den Daten im Landolt-Börnstein aus der Differenz: Fester Zustand bei Zimmertemperatur bis dampfförmiger Zustand beim Siedepunkt des Metalls. Die Stellung für Nickel, dessen Daten unbekannt sind, wurde nach dem periodischen System geschätzt. Kleinere Umordnungen in der Reihenfolge erscheinen bei der Unsicherheit des Zahlenmaterials nicht ausgeschlossen. Den derart nach steigenden Sublimationswärmen geordneten Elementen steht in Tab. 8 die nach sinkender Zerstäubbarkeit geordnete Reihe der Kathodenmetalle gegenüber, einmal fortlaufend angegeben, einmal getrennt nach unedleren und edleren Metallen im Sinne von mehr oder weniger zu Oberflächenschichtbildung neigend.

Tabelle 8

Metall	W_s Kilocal-	φ Volt	Zerstäubbarkeit allgem. Reihe	edlere Metalle	unedlere Metalle
Cd	34	3,7	Cd		Cd
Zn	37	3,4	Ag		
Sb	48	4,0	Cu		Bi
Bi	53	3,4	Au		Sb
Pb	56	3,9	Bi		Pb
Ag	73	4,1	Ni	Ag	
Cu	92	4,0	Sb	Cu	
Sn	95	4,0	Pb		Sn
Au	102	4,2	Sn	Au	
Ni	—	3,7	Pt	Ni	
Fe	143	3,7	Fe		Fe
Pt	164	4,4	W	Pt	W
W	270	4,5	Zn		Zn

Die Tabelle zeigt: *Die edleren wie die unedleren Metalle unter sich ergeben anscheinend eine Reihenfolge der Zerstäubbarkeit, die innerhalb der Meßfehler*[1]) *mit der nach den Sublimationswärmen erwarteten übereinstimmt. Betrachtet man die Gesamtfolge der Metalle, so wird diese Ordnung verwischt, indem sich*

1) Für die Fehlergrenzen gilt das zu Fig. 8 Gesagte; sie werden durch die Umrechnung so weit, daß Feinheiten im Struktureinfluß und event. Wärmeleitfähigkeitswirkung der Kathodenmetalle auf die Zerstäubbarkeit überhaupt nicht diskutiert werden können und auch in der Reiheneinordnung bei den sich überschneidenden Kurven eine gewisse Willkür nicht auszuschließen ist. Hier lassen nur Untersuchungen im Hochvakuum streng gesicherte Resultate erwarten.

die Stellung der unedleren Metalle, offenbar dank Oberflächenschichten, im Sinne geringerer Zerstäubbarkeit zumeist verschiebt.

11. Zerstäubungsintensität und Füllgas

Gewicht, Größe und Ionisierungsspannung des Kations sind nach der Theorie die drei Faktoren, welche die Wirksamkeit des Füllgases beim Zerstäubungsprozeß bestimmen. Gewicht und Größe regulieren Aufprallgeschwindigkeit und Aufprall-

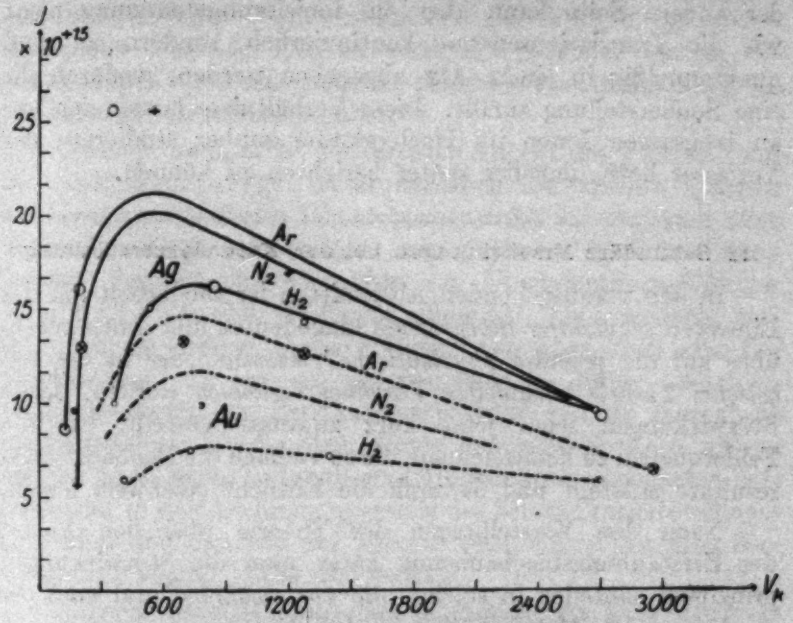


Fig. 10. Zerstäubungsintensität und Füllgas

breite und damit bei gleichem durchlaufenen Felde die Größe der Oberflächen- gegenüber der Tiefenwirkung. Hiernach hat man eine *Zunahme der Zerstäubungsintensität mit wachsendem Atomgewicht* des Füllgases zu erwarten, falls die Wirkungsquerschnitte etwa konstant bleiben. Auf die zerstäubte Menge bezogen ist diese Gesetzmäßigkeit schon früher wiederholt behauptet worden; daß sie auch nach der Umrechnung auf J gilt, zeigt Fig. 10 an dem allerdings erst für drei Gase (Ar, N_2 und H_2) nach den Messungen von Blechschmidt (12) berechneten Material. Als Kathodenmetalle kommen für diese experimentelle Kontrolle nur Edelmetalle in Frage, weil bei

ihnen zwar nicht alle sekundären Wirkungen aggresiver Gase ausgeschlossen, aber wenigstens Oberflächenschichten mit stärkerer Wahrscheinlichkeit vermieden werden.

Die Rolle der Ionisierungsspannung beim Zerstäubungsprozeß ist bislang noch nicht ganz zu übersehen. Nach der Theorie würde sie sich in einer entsprechenden Vergrößerung der Energiebilanz ausdrücken, die bei den normal vorkommenden Aufprallspannungen kaum ins Gewicht fallen dürfte. Auf der andern Seite kann aber die Ionisierungsspannung nicht wie die Translationsenergie kontinuierlich, sondern sie muß quantenmäßig in einem Akt abgegeben werden, wodurch ihr eine Sonderstellung zufällt. Diese Verhältnisse lassen sich nur an langsamen Ionen im Hochvakuum sauber studieren; der Verfasser hofft, darüber später berichten zu können.

12. Sekundäre Erscheinungen bei der Kathodenzerstäubung

In den vorausgehenden Abschnitten ist wiederholt auf das Eintreten *sekundärer Störprozesse* hingedeutet und ihnen gegenüber auf die *primäre physikalische Bedeutung der in der vorgelegten Theorie behandelten Vorgänge verwiesen* worden. Diese Störwirkungen seien jetzt kurz zusammengestellt, um die Fehlerquellen zu kennzeichnen, die so vielfach die Beobachtungsresultate entstellt und dadurch die Einsicht erschwert haben.

Nach den Vorstellungen der Theorie über den Ablauf des Zerstäubungsmechanismus kann man die Störwirkungen prinzipiell einteilen in solche, die *vor, während* und *nach der Auslösung der Metallpartikel* in den Vorgang eingreifen und die nun wiederum *elektrischer* oder *chemischer Natur* sein können.

Zu den Störungen, die schon vor dem Aufprall des Kations auf die Elektrode wirksam werden, gehören neben den primitiven elektrischen Feldverzerrungen durch Wandaufladungen usw. die zur Oberflächenschichtbildung auf der Kathode führenden chemischen Betätigungen des Füllgases. Durch sie wird für den Kationenstoß das Metall schwerer angreifbar, die *Zerstäubbarkeit sinkt, je unedler das Metall wird, im Sinne der Spannungsreihe.* Die in chemisch aktiven Gasen erfolgende Umstellung der Metalle in der Reihenfolge ihrer Zerstäubbarkeit bietet Beleg dafür.

Diesen zerstäubungsmindernden Faktoren wirken vielfach entgegen *zerstäubungssteigernde Einflüsse*, die sich direkt an der Auslösung von Metallatomen beteiligen. In der Glimmentladung bilden sich *„aktive" Gase*, beobachtet sind bisher „aktiver" Wasserstoff (25) und „aktiver" Stickstoff (26), die offenbar atomarer Natur sind und selbst feste Metalloberflächen heftig unter Verbindungsbildung angreifen können. *Auf die Ausbeute an „aktiven" Gasen* bei der Glimmentladung hat die *Anwesenheit von geringen Verunreinigungen* im Füllgas *oft enorm steigernden Einfluß*; dies ist einer der Gründe, warum Beobachtungen unter anscheinend gleichen Verhältnissen oft so verschiedene Resultate ergaben.

Wo aber auch nicht ein direkter Angriff des Füllgases auf die Elektroden erfolgt, bietet natürlich die *atomare Existenz der herausgeschleuderten Zerstäubungspartikel* im Gasraum *allen chemischen Kräften die breiteste Angriffsfläche*. In diesem Sinne ist das Panethsche Verfahren zur Herstellung gasförmiger Metallhydride in der Glimmentladung (27) ohne weiteres verständlich, in diesem Sinne erklären sich aber auch alle Beobachtungen, die in so widersprechender Fülle über den Ladungszustand der Zerstäubungspartikel seit 30 Jahren gemacht wurden. Ist die Stromdichte genügend hoch, so müssen endlich auch noch *Ladungs- und Umladungserscheinungen* entscheidend in das Ausbreitungsgesetz des Zerstäubungsbeschlages eingreifen und den von der Theorie behandelten primären Zerstäubungsvorgang völlig überdecken.

Näheres Eingehen auf diese komplizierten Vorgänge verbietet sich an dieser Stelle, nur sei noch auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Güntherschulze (28) hingewiesen, die zum erstenmal das Walten chemischer Einflüsse neben dem physikalischen Zerstäubungsprozeß im Experiment erkennt und mit besonderen Kriterien vom Normalvorgang zu scheiden sucht. Die dort beobachteten charakteristischen Ausbreitungsunterschiede des Beschlages erklären sich nach den vorstehenden Überlegungen zwanglos durch die Entstehung und Anreicherung des „aktiven" Gases im Kathodenfall und seine auflösende Wirkung auf einen sich in diesem Bereich absetzenden Metallniederschlag.

Im übrigen sei hier noch einmal unterstrichen, daß man wohl nicht von elektrochemischer Kathodenzerstäubung als

einer Erscheinung sprechen kann, die dem in diesem Aufsatz behandelten physikalischen Vorgang parallel geht und gleichgeordnet ist. Entweder wird das Metall von den „aktiven" Gasen direkt angegriffen, wie es z. B. bei As bekannt ist und auch von Güntherschulze (28) beobachtet wurde, dann liegt eine *chemische* Zerstäubung vor, für die die Glimmentladung nur Mittel zur Bildung atomaren Gases und der elektrische Spannungszustand der Elektroden gleichgültig ist. Oder die herausgeschleuderten Metallatome werden vom Füllgas angegriffen, dann liegen *sekundäre Störerscheinungen* vor.

18. Zusammenfassung.

In der vorstehenden Arbeit wird der Versuch gemacht, eine Theorie der Kathodenzerstäubung zu entwickeln, die zu exakten Schlußfolgerungen führt und alle bisher beobachteten Erscheinungen zu erklären vermag.

Ausgangspunkt für die Überlegungen ist die Vorstellung, daß unter der Aufprallwirkung der Kationen das Elektrodenmetall lokal verdampft. Diese Anschauung wird thermodynamisch durchgeführt und an wesentlichen Punkten experimentell gestützt. Insbesondere wird auch die Aufprallgeschwindigkeit der Kationen direkt gemessen. Die Theorie führt zu einer Endformel (19), die den Zerstäubungsvorgang qualitativ völlig beschreibt.

In Ergänzung hierzu wird das Ausbreitungsgesetz der Zerstäubungspartikel berechnet und so ermöglicht, die experimentellen Beobachtungen über Beschlagsdichte bzw. von der Kathode abgestäubte Metallmenge auf die physikalisch entscheidende Größe, die pro Zeit- und Flächeneinheit von den Kationen ausgelöste Anzahl I der Metallatome umzurechnen. Es zeigt sich jetzt, daß innerhalb der allerdings recht weiten Fehlergrenzen die Reihenfolge der Metalle nach wachsender Zerstäubbarkeit übereinstimmt mit der theoretisch zu erwartenden Reihenfolge nach sinkender Sublimationswärme. Weiter wird hier die Wirkung von sekundären Störungen ersichtlich, deren elektrischer und chemischer Einfluß in einem besonderen Abschnitt kurz behandelt wird.

Untersuchungen, die den Zerstäubungsvorgang frei von den Komplikationen der Glimmentladung im Hochvakuum verfolgen und auch der oben kurz behandelten Frage nach

dem Elektronenstromanteil am Gesamtstrom stärkere Aufmerksamkeit schenken, sind in Vorbereitung. Ebenso wird über die chemischen Erscheinungen noch eingehender berichtet werden.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, den 15. Oktober 1926.

Literaturverzeichnis

1. Fr. Wächter, Ann. d. Phys. **17**. S. 903. 1882.
2. W. Hittorf, Ann. d. Phys. **21**. S. 126. 1884.
3. W. Wien, Kanalstrahlen S. 28. 1923.
4. L. Holborn u. L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4**. S. 101. 1904.
5. V. Kohlschütter, Z. f. Elektrochemie **12**. S. 869. 1906; Jahrbuch der Radioakt. **9**. S. 355. 1912.
6. J. Stark, Z. f. Elektrochemie **14**. S. 752. 1908; **15**. S. 509. 1909.
7. G. Holst, Physika **4**. S. 68. 1924.
8. A. Berliner, Ann. d. Phys. **33**. S. 291. 1888.
9. V. Bush and G. C. Smith, Journ. Amer. Inst. Elektr. Eng. **41**. S. 627. 1922.
10. J. Stark und G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**. S. 921. 1912.
11. A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **80**. S. 672. 1926.
12. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **81**. S. 999. 1926.
13. R. Holm, Physik. Zeitschr. **25**. S. 510. 1924.
14. A. Güntherschulze, Z. f. Phys. **33**. S. 820. 1925.
15. R. Holm, Physik. Zeitschr. **25**. S. 518. 1924.
16. E. Brose, Ann. d. Phys. **58**. S. 731. 1919.
17. A. Aston, Proc. Roy. Soc. London **84**. S. 526. 1911.
18. A. Güntherschulze, Z. f. Phys. **37**. S. 868. 1926.
19. E. Badareu, Physik. Zeitschr. **25**. S. 137. 1924.
20. R. Holm, Sammelbericht. Physik. Zeitschr. **25**. S. 503. 1929; **26**. S. 412. 1925.
21. W. L. Cheney, Phys. Rev. **10**. S. 341. 1917.
22. N. Campbell, Phil. Mag. **38**. S. 214. 1919.
23. H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. **102**. S. 283. 1922; **104**. S. 121. 1923.
24. A. Güntherschulze, Z. f. Phys. **24**. S. 52. 1924.
25. K. F. Bonhoeffer, Z. f. Phys. Chem. **113**. S. 199. 1924; **116**. S. 391. 1925.
26. H. Sponer, Z. f. Phys. **34**. S. 622. 1925.
27. F. Paneth, M. Matthies u. E. Schmidt-Hebbel, Chem. Ber. **55**. S. 775. 1922.
28. A. Güntherschulze, Z. f. Phys. **36**. S. 563. 1926.
29. A. Güntherschulze, Z. f. Phys. **38**. S. 575. 1926.

(Eingegangen 21. Oktober 1926)

10. *Über Farbe und Magnetismus von Ionen;* *von Georg Joos*

1. Resonanzlinien der Funkenspektren und Absorptionsstreifen der Ionen

Die Absorption der einwertigen positiven und negativen und der höher geladenen positiven edelgasähnlichen Ionen beginnt erst im ultravioletten Spektralgebiet, die aus ihren aufgebauten Salze und deren Lösungen sind daher farblos. Im Gegensatz dazu sind die zwei- und dreiwertigen positiven Ionen der „Übergangselemente" Sc bis Cu und ihrer Homologen kräftig gefärbt, während die Salze der seltenen Erden durch einzelne verhältnismäßig scharfe Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektralbereich charakterisiert sind. In der Physik hat sich durch Ladenburg[1]) hierfür folgende Erklärung eingebürgert: „In der Reihe Sc bis Cu findet die Vervollständigung der in 3_2-Bahnen gebundenen Elektronengruppe statt, während die Zahl der in 4_1-Bahnen gebundenen Elektronen wie bei Ca gleich zwei bleibt. Es findet hier gewissermaßen ein energetischer Wettstreit zwischen den Bahntypen 3_2 und 4_1 statt, welcher es mit sich bringt, daß die Energiedifferenzen der beiden Bahntypen so klein sind, daß schon sichtbares Licht einen Übergang zwischen beiden bewerkstelligen kann. Analoges gilt für die homologen Elemente Y bis Pd und die Reihe La, Hf bis Pt, während in der Reihe der seltenen Erden gleichzeitig die 5_2- und die 4_4-Gruppe vervollständigt wird."

Von chemischer Seite wurde indes in manchen Fällen daran gezweifelt, ob wirklich das freie Ion der Träger der Farbe ist. So schreibt Fajans[2]) aus dem Grunde, daß das wasserfreie Kupfersulfat farblos ist, die blaue Farbe des kristallwasserhaltigen Salzes und seiner wässerigen Lösung nicht dem Cu^{++}-Ion selbst, sondern dem Komplex $[Cu(H_2O)_4]^{++}$ zu. Die fortschreitende Erforschung der Funkenspektren der Übergangs-

1) R. Ladenburg, Naturw. 8. S. 5. 1920.
2) K. Fajans, Naturw. 11. S. 165. 1923.

elemente läßt nun bereits mit erheblicher Sicherheit schließen, daß bei jeder Absorption von sichtbarem Licht durch *positive Ionen die Träger keine einfachen Ionen, sondern Komplexe sind, welche das Ion mit dem Lösungsmittel und mitunter auch mit dem Anion bildet.* Im folgenden sollen nun die Gründe für diese Behauptung und ihre Konsequenzen auf magnetischem Gebiet etwas näher erörtert werden.

Zunächst ist der Begriff des Komplexes näher zu präzisieren. Man könnte im Sinne Kossels an eine rein elektrostatische Gleichgewichtslage mehrerer Moleküle, die sich an das eigentliche Ion anlagern, denken. In diesem Fall wäre überhaupt kein Unterschied zwischen der Komplexbildung und der rein elektrostatischen Hydratisierung, die durch die Richtwirkung des Ions auf die Dipole des Wassers bedingt ist, und die wohl bei den einfachen edelgasartigen Ionen allein stattfindet, vorhanden. Daß aber bei der Bildung von Komplexen durch die Übergangselemente eine gründliche Umordnung des ganzen Elektronengebäudes sowohl des Zentralatoms als der andern Teilnehmer stattfindet, das beweist, wie zuerst K. Fajans und der Verf.[1]) erkannt haben, der Umschlag des Magnetismus bei der Bildung der Ionen $[Fe(CN)_6]^{----}$, $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ und anderer, welche trotz des paramagnetischen Zentralatoms diamagnetisch sind. Die Berechtigung zur Verallgemeinerung dieses Schlusses, daß es sich bei den Komplexen der Übergangselemente nicht um einfache elektrostatische Bindungen handelt, wird durch das im folgenden beigebrachte Tatsachenmaterial erwiesen. Damit wird allerdings den rein elektrostatischen Berechnungen der Bindungswärme, wie sie z. B. von Magnus[2]) durchgeführt wurden, der Boden entzogen; denn die beim quantenhaften Umbau der Elektronenhüllen freiwerdende oder aufzuwendende Energie entzieht sich beim heutigen Stand der Dinge noch vollkommen der Berechnung.

Die Frage nach dem Träger der Farbe wäre gelöst, wenn wir die Funkenspektren höherer Ordnung, welche demselben Ladungszustand, wie er bei den elektrolytischen Ionen vorkommt, zugehören, soweit kennen würden, daß wir ihre Absorptionslinien angeben könnten. Wenn auch dieses Ziel noch

1) K. Fajans u. G. Joos, Z. f. Phys. **23**. S. 1. 1924.

2) Näheres bei R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. Stuttgart 1924. S. 479.

nicht erreicht ist, so kann man doch schon mit ziemlicher Sicherheit Aussagen über die Lage dieser Spektren machen. Die bei den auf Edelgase folgenden Elementen der 2., 3. und 4. Spalte des P. S. festgestellte Regel, daß die Wellenlänge der Resonanz-(Absorptions)linie des einmal ionisierten Atoms ganz ungefähr gleich der Hälfte der Wellenlänge der Resonanzlinie des neutralen Atoms ist, erweist sich nämlich auch bei den Übergangelementen als gültig, wie folgende Tabelle zeigt:

Ungefähre Lage des 1. Absorptionsmultipletts in ÅE.[1])

	Sc	Ti	V	Fe	Y	Zr
Atom	6400	6300	4900	5200	6300	6100
Einfaches Ion . . .	3650	3370	2700	2500	4300	3500

Bei den andern Elementen liegt ferner die 1. Absorptionslinie des doppelt ionisierten Atoms noch weiter im U. V. als die des einmal ionisierten Atoms. Es wäre daher im höchsten Grad verwunderlich, wenn die Absorptionslinien der höheren Ionisierungsstufen wieder ins Sichtbare rücken würden. Dagegen spricht auch bereits die große Zahl von Linien, welche die genannten Elemente im fernen U. V. haben und die dem neutralen und einfachen ionisierten Atom nicht zugehören können.

Es sei noch bemerkt, daß diese Verschiebung der Absorptionslinien nach kurzen Wellen beim Übergang zu höheren Ionisierungsstufen nicht unbedingt aus der Bohrschen Theorie folgt; diese läßt vielmehr lediglich ein Anwachsen der Ionisierungsarbeit entsprechend der Zunahme der wirksamen Kernladung erwarten. Tatsächlich ist aber in allen bekannten Fällen damit auch eine Vergrößerung der Anregungsspannung gefunden worden.

Zwischen den Absorptionsspektren der Salze bzw. ihrer Lösungen und dem Spektrum des freien Ions gleicher Ladung besteht hiernach *kein* Zusammenhang. Daß andererseits bei nichtpolar gebundenen mehratomigen Systemen Absorption im Sichtbaren sehr häufig vorkommt, sehen wir schon an den zweiatomigen Halogenmolekülen. Beim Jod*atom* ist die erste Absorptionslinie bei 2062 ÅE. festgestellt worden[2]), während das

1) V^+ nach W. F. Meggers, Z. f. Phys. 39. S. 114. 1926, die andern Daten nach der Zusammenstellung von H. N. Russell, Astr. J. 61. S. 223. 1925.

2) Chr. Füchtbauer, F. Waibel u. E. Holm, Z. f. Phys. 29. S. 367. 1924.

Jod*molekül* durch die bekannten, fast das ganze sichtbare Spektrum bedeckenden Banden charakterisiert ist. Eine Erklärung für diese Färbung der Moleküle kann freilich bisher noch nicht gegeben werden. So erscheint das Auftreten von gefärbten Ionen bei den Übergangselementen als *indirekte* Folge ihres unvollkommenen Ausbaus. Diese Unvollständigkeit bedingt zunächst die Tendenz zur Aufnahme von Elektronen (vgl. unten die besondere Rolle, welche die Zahl 36 für den Magnetismus spielt), welche mit den andern Komponenten des Komplexes geteilt werden.

2. Chemische Gründe für die Annahme von Komplexen als Träger der Absorption

Die meisten der in Frage stehenden Salze kristallisieren mit stöchiometrischen Mengen Kristallwasser (am häufigsten mit 6 Molekülen H_2O). Die Farbe dieser Hydrate stimmt in den meisten Fällen mit der der Lösung gut überein. Es liegt daher sehr nahe, in der Lösung das Vorhandensein desselben Komplexes wie im Kristall anzunehmen. Als typisches Beispiel wurde bereits das Kupfersulfat angeführt, dessen Anhydrit farblos ist. Eine weitere wichtige Stütze besteht in der Existenz analoger Ammoniakverbindungen, bei denen infolge des Ersatzes der Wassermoleküle durch Ammoniakmoleküle eine Änderung der Farbe eingetreten ist, wie bei dem tiefblauen $[Cu(NH_3)_4]^{++}$-Ion. Aus diesem Grund werden in der Chemie schon lange die Hydrate mit definiertem Wassergehalt zu den Komplex-(Koordinations)verbindungen gezählt. Über die Art der Bindung in diesen Komplexen geben aber erst die physikalischen Eigenschaften Aufschluß.

Als Einwand gegen die hier vertretene Auffassung könnte die Existenz farbiger kristallwasserfreier Salze wie der Halogenide des einwertigen Kupfers und Silbers angeführt werden. Bei den Cuprosalzen weist aber schon der Gittertyp (nicht NaCl- oder CsCl-Typ, sondern Zinkblendetyp) darauf hin, daß es sich hier nicht um einfache, aus sauber getrennten Kat- und Anionen aufgebaute Verbindungen handelt. Bei dem im Steinsalzgitter kristallisierenden AgBr, bei dem die Absorption nicht allzuweit von derjenigen der Br^-Ionen entfernt ist, ist es dagegen möglich, daß sie von den Br^-Ionen selbst herührt, die

unter dem Einfluß der Kationen etwas deformiert sind[1]), bei AgJ hat der Gittertyp bereits wieder umgeschlagen.

8. Der Paramagnetismus der Ionen

Die Auffassung der Ionen der Übergangselemente als Komplexe ist für die Physik insofern von ganz besonderer Bedeutung, als aus ihr die Unmöglichkeit folgt, Suszeptibilitätsmessungen an Salzen und deren Lösungen zur Prüfung der Bohr-Sommerfeldschen Magnetonentheorie zu verwenden. Denn um hier einen Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung durchführen zu können, müßten die magnetischen Energieniveaus dieser Komplexe bekannt sein, während die Rechnungen mit den Zeemaneffekten der freien Ionen arbeiten. So erklärt sich das Versagen des bei den Spektren so erfolgreichen Schemas von Hund[2]) bezüglich des Magnetismus der Ionen der Elemente Ti bis Cu. (Die älteren Berechnungen[3]), welche unter der Annahme, daß die Grundzustände dieser Ionen S-Terme seien, bei Zugabe eines ziemlich großen Meßfehlers ganze Bohrsche Magnetonenzahlen lieferten, sind durch die erweiterte Kenntnis des Baus der Spektren in dieser Reihe, welche S-Terme im Grundzustand als Seltenheit erscheinen läßt, überholt.) Mit was für komplizierten Gebilden man es bei den scheinbar so einfachen wässerigen Lösungen der Salze der Übergangselemente zu tun hat, darauf werfen die Beobachtungen von Weiß[4]) über die durch Säurezusatz bewirkte Änderung des Magnetismus von $CoSO_4$- oder $FeCl_3$-Lösungen ein Schlaglicht.

Sehr bemerkenswert bleibt aber die gute Übereinstimmung zwischen der Hundschen Rechnung und der Beobachtung beim Magnetismus der seltenen Erden, wo nur bei Eu eine große Diskrepanz besteht. Obwohl hier eine zufällige Übereinstimmung als fast ausgeschlossen angesehen werden muß, ist doch im Auge zu behalten, daß die Hundschen Grundannahmen, welche den Spektraltyp des Grundzustandes bestimmen, im Bereich der seltenen Erden ihre spektroskopische Probe noch nicht bestanden

---

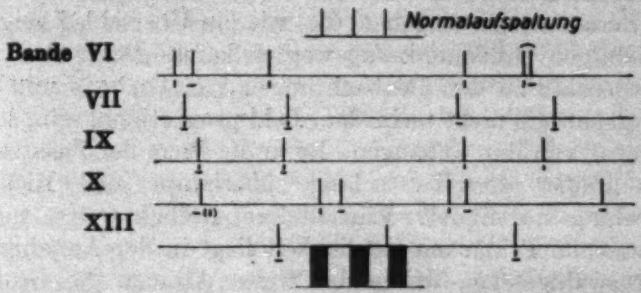
1) Vgl. hierüber auch K. Fajans, Naturw. 11. S. 167. Fußnote 3.

2) F. Hund, Z. f. Phys. 33. S. 345, 855. 1925.

3) Literatur bei A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien. Braunschweig 1924. S. 637ff.

4) P. Weiß, J. d. phys. 5. S. 129. 1924.

haben. Noch bedenklicher ist aber folgendes: Erbiumnitrathexahydrat stellt einen der ganz seltenen Fälle dar, bei denen nicht nur die paramagnetische Suszeptibilität, sondern auch die Zeemanaufspaltung der Absorptionslinien genau gemessen sind. Und diese Zeemanaufspaltungen sind nun ganz anders, als die Hundsche Theorie erwarten läßt: In Fig. 1 sind die Zeemanaufspaltungen der roten Absorptionsbanden gezeichnet, welche Dubois und Elias[1]) im Longitudinaleffekt an einem Präparat beobachteten, das so orientiert war, daß der das Kristallplättchen durchsetzende Lichtstrahl in die Ebene der optischen Achsen



Theoretische Aufspaltung der Linie $^4J_{15/2}$—$^4H_{15/2}$ im Transversaleffekt

Es bedeutet:
— Aufspaltung bei horizontaler Polarisationsebene
| „ „ vertikaler „
⊥ „ „ bei beiden Lagen der Polarisationsebene vorkommend

Fig. 1

fiel und mit der einen einen Winkel von 35° bildete. Darüber ist die normale, darunter die berechnete Aufspaltung der vermutlich stärksten Absorptionslinie des freien Ions, welche durch die Symbole $^4J_{15/2}$—$^4H_{15/2}$ charakterisiert ist, eingezeichnet. Die Diskrepanz bleibt von derselben Größe, wenn statt der roten andere Absorptionsbanden und statt der Linie $^4J_{15/2}$—$^4H_{15/2}$ eine andere vom Grundzustand ausgehende Linie des freien Ions gewählt würde. Der Typ der angenommenen Absorptionslinie ergibt sich nach den Landéschen Formeln zu

$$\frac{91\ 89\ 87\ 85\ 83\ 81\ 79\ 77\ 75\ 73\ 71\ 69\ 67\ 65\ (13)\ (11)\ (9)\ (7)\ (5)\ (3)\ (1)}{65}$$

1) H. Dubois u. G. Elias, Ann. d. Phys. **35**. S. 617. 1911.

In der Zeichnung ist die große Komponentenzahl durch eine Schraffur angedeutet.

Man könnte zur Erklärung dieser Unstimmigkeit, an folgendes denken: Zur theoretischen Begründung der Konstanten Θ im Weißschen Gesetz des Paramagnetismus ist nach Debye[1]) anzunehmen, daß der Träger des magnetischen Moments in den einzelnen quantentheoretisch erlaubten Lagen eine potentielle Zusatzenergie besitzt, über die keine andere Annahme gemacht werden muß, als daß sie vom Magnetfeld unabhängig ist und für je zwei symmetrische Orientierungen denselben Wert annimmt. Bei der Lichtemission müßte nun in die Energiebilanz auch diese Zusatzenergie eingehen, die, wie ein Überschlag zeigt, von der richtigen Größenordnung werden kann. Dann aber müßte im Gegensatz zu den Beobachtungen von Dubois und Elias die Aufspaltung nicht mehr dem Feld proportional sein, sondern nur linear von ihm abhängen. Denn der Wert der Zusatzenergie bleibt immer derselbe, solange überhaupt eine Richtungsquantelung stattfindet. Eine andere, freilich weiter nicht zu begründende Erklärungsmöglichkeit liegt in der Annahme, daß die Auswahlgesetze, welche bei freien Atomen die Größe der Aufspaltung stark begrenzen, im Kristallverband durch andere zu ersetzen sind.

Als Ergebnis dieser Betrachtungen können wir festhalten, daß bei den Elementen Ti bis Cu der Widerspruch zwischen Beobachtung und Rechnung auf keinen Fall als Widerlegung des Bohrschen Magnetons und der Richtungsquantelung anzusehen sind. Ob die gute Übereinstimmung bei den Salzen der seltenen Erden (sowohl im festen Zustand als in wässeriger Lösung) wirklich als eine Bestätigung der in Flüssigkeiten besonders verwunderlichen Richtungsquantelung, welche ein wesentliches Element der Hundschen Rechnung bildet, anzusehen ist, muß vorerst noch offen bleiben. Wirklich einwandfrei läßt sich die Frage nur an Metalldämpfen, deren magnetische Energieniveaus aus der Termanalyse der Zeemaneffekte bekannt sind, prüfen. Statische Permeabilitätsmessungen stoßen hier aber auf große technische Schwierigkeiten, die bisher nicht überwunden wurden, so daß nur die Atomstrahlversuche von Stern und Gerlach übrig bleiben. Diese bestätigen in der

1) P. Debye, Phys. Z. 27. S. 67. 1926.

1. Spalte des P. S. sowohl Richtungsquantelung als Bohrsches Magneton, während bei Fe und Ni Widersprüche mit den aus den Spektren berechneten Werten vorliegen.[1])

4. Magnetismus und Bau der Komplexe

Von verschiedener Seite wurde der Versuch gemacht[2]), quantitative Beziehungen zwischen dem magnetischen Moment und dem Bau des Komplexes hinsichtlich der Zahl der dem Zentralatom angehörigen Elektronen. Alle diese Versuche basieren auf der Hypothese von Sidgwick[3]), daß jede nichtpolare Bindung mit einem neutralen Molekül (H_2O, NH_3) durch zwei, mit einem einfach negativen Ion oder Radikal (Cl^-, CN^-) durch eine gemeinsame Elektronenbahn bedingt sei. Im $[Co(NH_3)_6]^{+++}$-Ion hätte danach das Zentralatom $27 + 12$ Elektronen, von denen aber wieder wegen des Ladungszustandes des Ions drei abzuziehen sind, so daß die wirkliche Anzahl 36 beträgt, also gleich der des Kryptons wird. In diesem Fall tritt Diamagnetismus auf. Diese Regel hat sich bei allen Komplexen der Übergangselemente Ti bis Cu bewährt. Dagegen sind die Formeln für die Zahl der Magnetonen als Funktion der Elektronenzahl, wenn diese nicht 36 beträgt, heute wegen der Unkenntnis der g-Werte einer Prüfung nicht zugänglich. Auch der naheliegende Gedanke, sich den Bau des Zentralatoms so vorzustellen wie den des einfachen Atoms gleicher Elektronenzahl, bedeutet sicher eine zu weitgehende Vereinfachung der Natur, die zu falschen Konsequenzen führt. So ordnen Welo und Baudisch[4]) das Ion $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ mit seinen 38 Elektronen dem Sr-Atom zu. Diese ist aber im Grundzustand sicher diamagnetisch, während der Nickelkomplex paramagnetisch ist.[5])

---

1) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**. S. 163. 1925 (Cu, Ag, Au, Fe, Ni u. a.); J. B. Taylor, Phys. Rev. **28**. S. 576. 1920 (Na und K).

2) D. M. Bose, Z. f. Phys. **35**. S. 219. 1926; L. C. Jackson, Phil. Mag. **2**. S. 87. 1926.

3) N. V. Sidgwick, Trans. Chem. Soc. **123**. S. 725. 1923.

4) L. A. Welo u. O. Baudisch, Nature **116**. S. 606. 1925.

5) Dieselbe Frage erörtern bei der Struktur der Bandenspektren R. Mecke (Z. f. Phys. **26**. S. 219. 1925) u. R. S. Mulliken (Phys. Rev. **28**. S. 475. 1926). Die Spektren von BO, CO u. NO zeigen in der Struktur der Elektronenterme offenkundige Analogien mit den Atomen gleicher Elektronenzahl Na, Mg und Al. Die Verallgemeinerung scheitert aber schon an Molekülen wie N_2.

Aber auch ohne Kenntnis der quantitativen Zusammenhänge stellt der Paramagnetismus insofern ein einzigartiges Hilfsmittel zur Erforschung der Komplexe dar, als er — soviel kann wohl heute als sicher angesehen werden — nicht stetig veränderlich ist im Gegensatz zu Refraktion, Diamagnetismus und anderen Eigenschaften. Jede einigermaßen beträchtliche Änderung des Paramagnetismus weist auf eine Umbildung der Elektronenbahnen hin. Die kleinen Abweichungen, welche die Änderung des Diamagnetismus mit sich bringt, können insofern keine Fehlschlüsse verursachen, als sie nur wenige Prozente ausmachen können. Die Bedeutung der magnetischen Untersuchung sei an folgendem Beispiel erläutert: Wie schon mehrfach erwähnt, ist das Ion $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ diamagnetisch. Der Diamagnetismus bleibt nach den Messungen von Rosenbohm[1]) erhalten, wenn ein oder zwei NH_3-Moleküle durch Cl ersetzt werden, unter gleichzeitiger Verminderung der Wertigkeit des Komplexes um eine Einheit pro Cl-Atom. Nach Kossel haben nun NH_3 und Cl^- gleichen Bau der äußersten Elektronengruppe (Edelgaskonfiguration). Infolgedessen ist zu schließen, daß das Cl als Cl^--Ion eingetreten ist, und daß dessen Bahnen in gleicher Weise mit dem Zentralatom geteilt werden, wie die des NH_3.[2]) Von gleichem Bau wie die Elektronenhülle des NH_3 ist aber auch diejenige des Wassers, es müßte daher der Komplex $[Co(H_2O)_6]^{+++}$ diamagnetisch sein. Die einzige Verbindung, in der dieser Komplex vermutet wird, ist der Kobaltalaun. Seine Suszeptibilität ist noch nicht bestimmt. Ist dieser Alaun wirklich diamagnetisch, so ist dies zugleich ein Beweis für die Ansicht der Chemiker, daß von den 12 Molekülen Kristallwasser nur 6 an das Zentralatom gebunden sind. Andererseits beweist der starke Paramagnetismus (25 Weißsche Magnetonen) des Schönits $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, daß das in ihm enthaltene Ion $[Co(H_2O)_6]^{++}$ ganz anderer Art ist. Dieselbe Magnetonenzahl fand nun aber auch Jackson[3]) für das Vitriol $Co(SO_4) \cdot 7H_2O$. Dies kann wieder als Stütze dafür angesehen werden, daß hier das 7. Wassermolekül nicht dem Komplex angehört (Wernersche „Exoaquoverbindungen").

---

1) E. Rosenbohm, Z. f. phys. Chem. **98**. S. 693. 1919.

2) Zum gleichen Ergebnis in bezug auf die Gesamtelektronenzahl führt die schematische Anwendung der Sidgwickschen Regel.

3) L. C. Jackson, Phil. Trans. A **224**. S. 1. 1925.

Zusammenfassung

Es wird an Hand des spektroskopischen, chemischen und magnetischen Materials gezeigt, daß die Träger der Farbe und des Magnetismus bei den Ionen der Übergangselemente keine einfache atomare Gebilde sind, sondern Komplexe, welche unter Umbau der Elektronenhüllen gebildet sind. Die Bedeutung der Suszeptibilität für die Kenntnis des Baues der Komplexe wird am Beispiel einiger Kobaltverbindungen erläutert.

Jena, Physikalisches Institut, Oktober 1926.

(Eingegangen 21. Oktober 1926)

11. *Über den Massenpunkt in der Wellenmechanik;* von Walter Wessel

Die Quantenmechanik machte schon in Gestalt der Bohrschen Theorie von den Gleichungen der Punktmechanik einen insofern eingeschränkten Gebrauch, als sie zwar die vollständige Lösung S der Hamilton-Jakobischen Differentialgleichung — die Wirkungsfunktion — ableitete, aber nicht bis zu den Bahngleichungen und *Lagen*parametern überging, sondern die Konstanten der Wirkungsfunktion — Energie und Impulskomponenten — unmittelbar durch die Ganzzahligkeitsforderungen festlegte; erst bei den unperiodischen Bewegungen, wo die „Quantenbedingungen" versagten, mußte man bis zu den Bewegungsgleichungen und Anfangswerten der Lagenkoordinaten gehen. Die schöne, von Schrödinger in mehreren Abhandlungen[1]) entwickelte Wellenmechanik interpretiert das so: die Wirkungsfunktion, eine Ortsfunktion und klassisch Repräsentantin einer *Schar* von Systembahnen als ihren Orthogonaltrajektorien, ist Phase einer Wellenbewegung, die als Ganzes aufzufassen ist und von der nicht eine noch weiter zu bestimmende Trajektorie herausgegriffen werden kann. — Für den kräftefrei bewegten Massenpunkt der Masse m_0 und der Geschwindigkeit v haben wir z. B. die Wirkungsfunktion

$$S = \frac{m_0 (v, \tau)}{\sqrt{1-\beta^2}} + \text{const.}$$

($\beta = \frac{v}{c}$, c *Licht*geschwindigkeit). Die Punktmechanik hebt eine Orthogonalgerade der Ebenenschar $S = \text{const.}$ hervor und bezeichnet sie als *Bahn* des Punktes; die Wellenmechanik betrachtet dagegen eine Funktion der Form

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 361, 489. 1926; s. a. besonders die Bearbeitung von L. Flamm, Phys. Ztschr. 27. S. 600. 1926.

$$\psi = \psi_0 e^{\frac{2\pi i}{h}(Wt - S)}$$

(W Energie), d. i.

$$\psi = \psi_0 \exp \frac{2\pi i m_0 c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}}\left(t - \frac{(\mathfrak{v}, \mathfrak{r})}{c^2}\right) \tag{1}$$

die der grundlegenden Differentialgleichung dieser Theorie

$$\Delta\psi = \frac{1}{u^2}\ddot{\psi} \qquad u = \frac{c^2}{v} \tag{2}$$

genügt, irgendwie als Darstellung der Bewegung. M. Born neigt sogar zu der Meinung, daß sich in der Angabe eben der Funktion (1) die Aussagen der Theorie grundsätzlich *erschöpften* und daß die Bahnbestimmung der Elektronen nur *statistisch* durchführbar wäre.[1]) Man kann aber eine sehr viel mehrsagende Lösung von (2) ableiten, die nur *asymptotisch*, nämlich in großer Entfernung vom Orte des Massenpunktes, in (1) übergeht, und die diesen *Ort* und sein *Fortschreiten* genau festlegt. Wir brauchen nämlich nur die einer Kugelwelle mit ruhendem Zentrum entsprechende Lösung

$$\psi = \psi_0 \frac{e^{2\pi i \nu\left(t - \frac{r}{u}\right)}}{r}$$

von (2) einer Lorentztransformation zu unterwerfen, *aber mit der Phasengeschwindigkeit* $u = \frac{c^2}{v}$ *an Stelle der Lichtgeschwindigkeit* c, also der Transformation[2]),

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{r} &= \mathfrak{r}' - \mathfrak{v}\left(\frac{(\mathfrak{r}', \mathfrak{v})}{v^2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{u^2}}}\right) + \frac{t'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{u^2}}}\right), \\ t &= \frac{t' - \frac{(\mathfrak{r}', \mathfrak{v})}{u^2}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{u^2}}}. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Dann geht die Gleichung (2) in sich über; als neue Lösung erhalten wir aber

$$\psi = \psi_0 \frac{\exp 2\pi i \nu\left(t - \frac{(\mathfrak{r}, \mathfrak{v})}{u^2} - \frac{1}{u}\sqrt{(\mathfrak{r} - \mathfrak{v}t)^2 - \frac{[\mathfrak{r}, \mathfrak{v}]^2}{u^2}}\right)}{\sqrt{(\mathfrak{r} - \mathfrak{v}t)^2 - \frac{[\mathfrak{r}, \mathfrak{v}]^2}{u^2}}}. \tag{4}$$

---

1) M. Born, Ztschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926.

2) Über die Vektorform vgl. E. Madelung, d. math. Hilfsmittel d. Physikers, S. 230. Berlin 1925.

(Wir haben den Faktor $\sqrt{1-\frac{v^2}{u^2}}$ in ψ_0 bzw. in die noch willkürliche Konstante ν aufgenommen und wieder t und $\mathfrak{r}$ an Stelle von t' und $\mathfrak{r}'$ geschrieben.) So haben wir also ein Wellengebilde mit einer natürlichen Singularität am Orte $\mathfrak{r} = \mathfrak{v}t$ (die sich durch Überlagerung von zwei Lösungen mit $+u$ und $-u$ auch in ein bloßes Maximum verwandeln läßt) und die mit der nach Größe und Richtung durch $\mathfrak{v}$ gegebenen Geschwindigkeit auf einer Geraden durch den Koordinatenursprung fortschreitet.

Daß diese Lösung nicht ganz trivial ist, glauben wir, weil erstens die ebenen Wellen, durch die man sie in großer Entfernung vom Orte der Singularität naturgemäß approximieren kann, in der Richtung von $\mathfrak{v}$ wirklich die Geschwindigkeit u haben — das wird durch die Transformation (3) genau so vermittelt, wie die Invarianz von c durch die gewöhnliche Lorentztransformation — und zweitens, weil man ν so wählen kann, daß einerseits diese Wellen die richtige Frequenz aufweisen, während anderseits für einen mitbewegten Beobachter das ganze Gebilde mit der von v unabhängigen Frequenz $m_0 c^2/h$, schwingt; das beruht auf dem Werte von u. Setzen wir nämlich $\mathfrak{r} \parallel \mathfrak{v}$, so finden wir

$$\psi = \psi_0 \frac{\exp 2\pi i \nu \left(1+\frac{v}{u}\right)\left(t-\frac{r}{u}\right)}{r - vt},$$

also die richtige Phasengeschwindigkeit u. Um auch die richtige Frequenz einzuführen, müssen wir

$$\nu = \frac{m_0 c^2}{h\left(1+\frac{v}{u}\right)\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \tag{5}$$

setzen. Wir transformieren uns nun auf ein mitbewegtes Bezugssystem. Diese Transformation muß natürlich eine wirkliche Lorentztransformation sein mit dem Parameter c, nicht u. Wir vertauschen also in (3) $+\mathfrak{v}$ mit $-\mathfrak{v}$ und u mit c und tragen in (4) ein; dann haben wir für $\mathfrak{r} \parallel \mathfrak{v}$ zunächst

$$\psi = \psi_0 \frac{\exp 2\pi i \nu \frac{1+\frac{v}{u}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\left(\left(1-\frac{v}{u}\right)t' + \left(\frac{v}{c^2}-\frac{1}{u}\right)r'\right)}{r'\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

und mit v nach (5) und u nach (2)

$$\psi = \psi_0 \frac{\exp 2\pi i \frac{m_0 c^2}{h} t'}{r\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

d. h. der mitbewegte Beobachter erkennt die Schwingung als mit $\frac{m_0 c^2}{h}$ veränderlich, und zwar parallel $\mathfrak{v}$ *unabhängig vom Orte mit gleicher Phase.* Die letzte Bemerkung erinnert unmittelbar an ein merkwürdiges, mechanisches Bild de Broglies[1]; in der Tat haben wir mit (4) gewissermaßen die analytische Beschreibung jenes „periodischen Phänomens" gewonnen, an dem de Broglie seinen Satz von der Phasenharmonie demonstriert. Der Massenpunkt ist danach ein pulsierendes Etwas, das für einen mitbewegten Beobachter mit der Frequenz $\frac{m_0 c^2}{h}$, für einen ruhenden (NB.: der davon durch *Licht*signale informiert wird) mit $\frac{m_0 c^2}{h}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ schwingt; darüber hinweg streicht beständig eine ebene Welle der Frequenz $\frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ mit einer Geschwindigkeit, die die Lichtgeschwindigkeit in demselben Verhältnis überschreitet, wie die des Massenpunktes darunter liegt. Dann ist das pulsierende Etwas beständig in Phase mit der Welle. Würden wir unsere asymptotisch ebenen Wellen als ebene Wellen über die Zentralerregung hinweg fortsetzen, so würden sie, für einen ruhenden Beobachter, mit ihr ebenso in Phase sein, wie de Broglies Wellen mit dem „periodischen Phänomen".

In unserer Darstellung läuft dieses Phänomen nicht mehr unverbunden neben der Welle her, sondern ist selber ein Teil davon; der herannahende Massenpunkt kündigt sich durch ebene Wellen an, aber bei seinem Näherkommen krümmen sie sich allmählich darum herum und schließen ihn zuletzt als Zentrum ein. Dieses Bild hat ohne Zweifel auch de Broglie im Auge, wenn er in seinem mechanischen Vergleiche[2]) schwingende

1) L. de Broglie, Ann. de phys. 3. S. 22. 1925; Phil. Mag. 47. S. 446. 1924.

2) L. de Broglie, a. a. O. S. 36—37.

Systeme um ein Zentrum verdichtet sein läßt[1]); es liegt überdies, wie uns scheint, ganz im Sinne von Schrödingers physikalisch so ansprechendem Grundgedanken, nach dem nur in weiter *Ferne* von Atomen und Massenpunkten die Phasenflächen der Trägheitsbewegung merklich eben, die Systembahnen „Strahlen" sind, während in der Nähe solcher Zentren eine Art *Beugung* durch Variation des Brechungsindex' auf kurze Strecken eintritt. Wie sollte sich nicht auch die Phasenwelle des Massenpunktes selber an seinem Orte durch eine Singularität auszeichnen?

Auf große Entfernungen von ihrem Zentrum nimmt die Funktion ψ räumlich wie $1/r$ ab; für kleine Geschwindigkeiten $v \ll u$, d. i. $v \ll c$, genauer wie $\frac{e^{ikr}}{r}$, $k = \frac{2\pi m_0 v}{h}$. Es sei daran erinnert, daß das auch, aber für ein *ortsfestes* Zentrum, für Schrödingers Lösungen beim Keplerproblem hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom radius vector für positive Energiewerte zutrifft. — Seine Eignung zum „Modell eines Massenpunktes" kann unser durch (4) und (5), $u = c^2/v$ beschriebenes Gebilde natürlich nur dadurch nachweisen, daß es die Bewegung des Massenpunktes bzw. des Elektrons *beim Vorbeigang an ruhenden Ladungen und Atomen* wenigstens *asymptotisch* gesetzmäßig wiederzugeben imstande ist. Eine Eigentümlichkeit unserer Funktion, die ihre analytische Behandlung erschwert, ist, daß sie sich im Ruhsystem nicht in das Produkt einer Funktion der Zeit und einer Funktion des Ortes aufspalten läßt.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1926.

---

1) Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle auf eine Note Hrn. de Broglies Compt. rend. 180. S. 498. 1925 hinzuweisen, die ich zu meinem Bedauern erst nach Drucklegung der meinen bemerkte und in der de Broglie auch lorentztransformierte Kugelwellen zur Illustration des Elektrons heranzieht. Es handelt sich dabei freilich um eine Lösung der *elektromagnetischen*, nicht der damals noch nicht aufgestellten *mechanischen* Schwingungsgleichung; daher breiten sich im mitbewegten System de Broglies Wellen nach allen Seiten mit Lichtgeschwindigkeit aus, während die Phasengeschwindigkeit unserer Wellen Funktion der Richtung ist. (Anm. b. d. Korr.)

(Eingegangen 21. Oktober 1926.)

12. *Über die Beeinflussung der ultraroten Kohlensäureabsorptionsbande bei 4,27 μ durch fremde Gase und ihre Anwendung zur Gasanalyse;*

von Max Wimmer

(Jenaer Dissertation)

A. Einleitung und Literatur

Über das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure liegen schon viele Untersuchungen vor. Die meisten Arbeiten[1]) behandeln die Frage, ob für die Absorption in Gasen das Beersche Gesetz gültig ist, welches aussagt, daß die Absorption nur von der Menge der absorbierenden Substanz abhängig ist, daß es also nur auf das Produkt aus Schichtdicke und Konzentration ankommt. Die Frage wurde dahin beantwortet, daß diese Forderung nicht erfüllt ist, daß ferner, wenn ein fremdes Gas zugegen ist, die Absorption außer vom Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck der Kohlensäure auch in hohem Maße vom Gesamtdruck abhängig ist, Ångström[2]) beobachtete außer der quantitativen Änderung der Absorption noch eine qualitative Änderung der Absorptionsbanden, nämlich eine Verbreiterung der Absorptionsbanden mit wachsendem Partialdruck, die Paschen[3]) schon 1894 vermutet hatte. Schaefer[4]) bestätigte dann diese Tatsache. Er untersuchte die Absorptionsstreifen bei 2,7 μ und 4,3 μ. Rubens und Ladenburg[5]) untersuchten noch den Streifen bei 14,7 μ und fanden auch dort, daß nur bei konstantem Gesamtdruck die Absorption von dem Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck abhängig ist.

1) J. Tyndall, Pogg. Ann. 113. S. 41. 1861. — S. Arrhenius, Drud. Ann. 4. S. 690. 1901.

2) K. Ångström, Drud. Ann. 6. S. 163. 1901.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 51. S. 34. 1894.

4) Cl. Schaefer, Drud. Ann. 16. S. 93. 1905.

5) H. Rubens u. E. Ladenburg, Verhandl. d. d. Phys. Ges. 7. S. 170. 1905.

Ångström[1]) machte Versuche, um den Einfluß eines indifferenten Gases auf die ultraroten Absorptionsspektren zu untersuchen und hierbei wurde eine starke Zunahme der Absorption der Kohlensäure bei Hinzufügung von selbst nicht absorbierender, d. h. kohlensäurefreier Luft gefunden. Bei seinen weiteren Versuchen fand Ångström, daß die Absorption unabhängig von der Natur des hinzugefügten Gases ist, daß es also gleichgültig ist, ob kohlensäurefreie Luft oder Wasserstoff der Kohlensäure hinzugefügt werden. G. Hertz[2]) fand bei seinen Messungen ebenfalls die Abhängigkeit vom Gesamtdruck, außerdem aber auch, daß es nicht gleichgültig ist, ob man den Druck erhöht durch Kompression auf kleineres Volumen oder durch Zufügung eines fremden, indifferenten Gases. Er fand weiter, daß die Absorption bei Zufügung von Wasserstoff etwas größer ist, als bei Zufügung von kohlensäurefreier Luft. Ferner ist die Absorption bei Hinzufügung von Luft dieselbe wie die Absorption bei der reinen Kohlensäure vom gleichen Gesamtdruck und entsprechend kleinerer Schichtdicke.

Ähnliche Beobachtungen über Intensitätsveränderungen wurden auch an anderen absorbierenden Gasen gemacht. Dufour[3]) fand Absorptionsänderungen im Absorptionsspektrum von Stickstoffdioxyd und Bromdampf, wenn er Wasserstoff, Luft und Kohlensäure den absorbierenden Gasen hinzufügte. Wood[4]) fand beim Quecksilberabsorptionsspektrum Übereinstimmendes. Frl. E. v. Bahr[5]) untersuchte die Zunahme der Absorption mit wachsendem Druck für mehrere absorbierende Gase, indem die Menge des absorbierenden Gases festgehalten und der Druck durch Zufügung von Wasserstoff und Sauerstoff erhöht wurde und fand, daß bei allen Gasen die Absorption sich mit wachsendem Druck einem bestimmten Maximalwert nähert, der bei den einzelnen Gasen bei verschieden großem Druck erreicht wird.

Die ganzen Versuchsergebnisse wurden nun anfangs so erklärt, daß außer der Anzahl der absorbierenden Moleküle auch

---

1) K. Angström, Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik 4, 3. Nr. 30. 1908.

2) G. Hertz, Verhandl. d. d. Phys. Ges. 13. S. 617. 1911.

3) A. Dufour, C. R. 145. S. 173, 757. 1907.

4) R. W. Wood, Astrophysical Journal 26. S. 41. 1907.

5) E. v. Bahr, Ann. d. Phys. 29. S. 780. 1909.

noch ihr Abstand maßgebend sei. Planck[1]) hat dies theoretisch untersucht und findet, daß die Absorption mit wachsendem Druck zunehmen muß. Die anderen Ergebnisse dieser Theorie konnten schon nicht so ohne weiteres auf die Kohlensäureabsorptionsbanden angewandt werden, da die Banden aus sehr vielen feinen Linien bestehen, während sich die Arbeit von Planck auf eine einzelne Linie bezieht. Nach der Theorie von Planck durfte durch Zusatz eines indifferenten Gases, das selbst weder absorbiert noch das absorbierende Gas chemisch beeinflußt, die Absorption nicht geändert werden.

Chr. Füchtbauer[2]) sprach nun wohl zuerst die Vermutung aus, daß diese Verstärkung der Absorption nur scheinbar ist, während der wirkliche Einfluß des Fremdgases darin besteht, daß die Kurve des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge verbreitert wird, wobei aber die Fläche der Kurve annähernd unverändert bleibt. Trotz der konstanten Fläche bewirkt diese Verbreiterung aber eine Zunahme der Absorption, weil infolge der exponentiellen Abhängigkeit der Absorption vom Absorptionskoeffizienten einerseits eine Verkleinerung des Absorptionskoeffizienten an der Maximalstelle nur eine kleine Verminderung der Absorption, andererseits die Zunahme des Koeffizienten in den äußeren Teilen der Kurve eine relativ große Verstärkung der Absorption bewirkt, so daß die gesamte absorbierte Energie verstärkt ist. Daß die Fläche der Kurve des Absorptionskoeffizienten durch den Fremdgasdruck nicht wesentlich beeinflußt, auf keinen Fall aber verstärkt wird, ist im Fall der Quecksilberlinie 2537 durch die Versuche von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker[3]) einwandfrei erwiesen.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist eine eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse bei der ultraroten Absorptionsbande der Kohlensäure bei 4,3 μ einmal im Hinblick auf die Möglichkeit, diese Absorption zu gasanalytischen Zwecken nutzbar zu machen, andererseits auch, um aus der beobachteten Intensitätsänderung einen Aufschluß über die verbreiternde Wirkung zu erhalten.

1) M. Planck, Sitzungsber. d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu Berlin 1903. I. S. 480.

2) Chr. Füchtbauer, Physik. Zeitschr. 12. S. 722. 1911.

3) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71. S. 204. 1923.

B. Die Versuchsanordnung

Ein Nernststift N wurde durch zwei sphärische, chemisch oberflächenversilberte Hohlspiegel H_1 und H_2 auf dem Spalt eines Spektrometers S_1 abgebildet. Die beiden Hohlspiegel befanden sich in dem großen Absorptionsrohr R_1. Das Spektrometer war ein Steinsalzspektrometer mit 2 Prismen und befand sich in einem luftdicht abgeschlossenen Kasten. Der Austrittsspalt S_2 des Spektrometers wurde durch einen dritten sphärischen Hohlspiegel H_3, der sich ebenfalls in einem Rohre R_2 befand, auf der Lötstelle des Thermoelementes eines Radiomikrometers *R.-M.* abgebildet (Fig. 1). Im einzelnen ist nun zu bemerken:

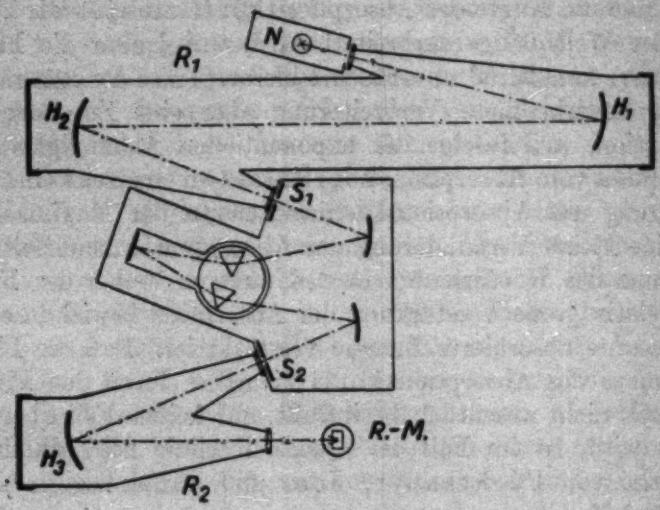


Fig. 1

Der Gesamtstrahlengang in der Versuchsanordnung betrug 410 cm. Davon kommen 190 cm auf das Absorptionsrohr R_1, 95 cm auf das zweite Rohr, 100 cm auf den Strahlengang im Kasten und 25 cm befanden sich noch in Zimmerluft. Die letzten 25 cm kommen auf den Raum zwischen Lichtquelle und Absorptionsrohr, Absorptionsrohr und I. Spalt, II. Spalt und Rohr R_2, R_2 und Radiomikrometer.

Lichtquelle. Der Nernststift brannte mit 120 Volt und 0,95 Amp. Ein Eisendrahtwiderstand und ein regulierbarer Widerstand waren vorgeschaltet. Der Brenner wurde zur Ver-

meidung von Spannungsschwankungen aus einer Akkumulatorenbatterie gespeist und befand sich zum Schutze gegen Luftstörungen in einem mit Asbest ausgekleideten Kasten. Ein Milliamperemeter gestattete es, die Stromstärke dauernd zu kontrollieren. Die Schwankungen betrugen im ungünstigsten Falle 10 Milliamp., was bei den Intensitätsmessungen einer Abweichung von 1 Proz. entsprechen würde. Für die Messungen selbst kommt dieser Fehler jedoch nicht in Betracht, da die Schwankungen nur gelegentlich auftraten und die Beobachtungen dann immer ausgesetzt wurden.

Absorptionsrohr. Der Absorptionsstreifen bei 4,27 μ ist so stark, daß Hertz, der in seiner Versuchsanordnung einen Strahlengang von 260 cm hatte, schon infolge des natürlichen Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft eine Maximalabsorption von 86 Proz. erhielt, so daß ihm nur noch ein kleiner Meßbereich zur Verfügung stand. Aus diesem Grunde wurde hier darauf Bedacht genommen, die Kohlensäure zunächst soweit wie möglich aus dem Strahlengang zu entfernen, und zwar geschah dies zunächst durch den Bau der großen Rohre R_1 und R_2. Das Absorptionsrohr R_1 hatte einen Inhalt von etwa 25 l, und der Strahlengang im Rohr betrug 190 cm. Es war abgeschlossen mit zwei 3 mm starken Flußspatplatten. Die lichte Weite des Rohres betrug 180 mm, die Wandstärke 3 mm. Als Verschlußplatten an den Enden der Rohre dienten Eisenplatten, in denen sich Nuten mit getalgten Lederringen befanden. Die Rohre, die zuerst nicht dicht hielten, wurden mehrmals mit Schellack überzogen und so vollkommen dicht gemacht. Die Lederdichtung bewährte sich ausgezeichnet. Mit Gummidichtung war kein Ergebnis zu erzielen, da der Gummi beim Festziehen weggedrückt wurde.

Spektrometer. Das Spektrometer war ein Steinsalzspektrometer mit 2 Prismen, 2 exzentrischen Ausschnitten von Parabolspiegeln (f = 150 mm) und einem Planspiegel, der sich doppelt so schnell drehte wie der Prismentisch. Hierdurch wurde das Minimum der Ablenkung erhalten. Die beiden Prismen hatten einen brechenden Winkel von 63°. Die Länge der brechenden Kanten betrug 5,0 cm, die Breite der Seitenflächen 6,5 cm. Die Eichung des Spektrometers geschah mit Hilfe der Absorptionsbanden selbst. Die Einstellung wurde durch Rechnung kontrolliert, wobei die Werte der Dispersion des Steinsalzes den

Angaben von Paschen entnommen wurden. In der bei engem Spalt und einem hohen Kohlensäuredruck (675 mm Hg) aufgenommenen Energiekurve wurden nicht nur die Banden bei 2,7 μ und 4,27 μ gefunden, sondern auch die Bande der Kohlensäure bei 2,04 μ, die neuerdings Schaefer und Philipps[1]) als die stärkste nach der Bande bei 2,7 μ festgestellt haben.

Spalte. Die Spalte wurden mit einem Meßmikroskop eingestellt. Die Breite betrug bei allen Messungen 0,09 mm, entsprechend einem Wellenlängenintervall von 0,062 μ und 2 Teilstrichen der Spektrometertrommel. Das Verhältnis des Spaltes zur Bandenbreite ist aus den Figuren der Intensitätskurven, in denen der Spalt eingezeichnet ist, zu ersehen.

Parabolspiegel. Exzentrische Ausschnitte von Parabolspiegeln wurden verwandt, da diese eine bessere Abbildung ergeben als sphärische Spiegel. Die Gründe dafür sind die folgenden: Der Spalt liegt auf der Achse des Paraboloids, d. h. im Brennpunkt des Spiegels. Er wird nicht, wie bei Kugelspiegeln seitlich verlegt. Dadurch wird z. B. der Verzeichnungsfehler vollkommen vermieden. Es läßt sich nun weiter nachweisen, daß bei exzentrischen Ausschnitten die Hauptfehler der Parabolspiegel, die starke Komabildung und die Streuung durch Bildwölbung nicht so störend ins Gewicht fallen wie bei Kugelspiegeln.[2])

Spektrometerkasten. Das ganze Spektrometer befand sich in einem vollkommen luftdicht abgeschlossenen Kasten, der mit 2 dünnen Flußspatplatten vor den Spalten verschlossen war. In dem Kasten befanden sich mehrere Schalen mit Ätzkali und Natronkalk. Beides sind Absorptionsmittel für Kohlensäure und Wasserdampf. Die Prismen hielten sich in dem Kasten ausgezeichnet. Zum Schutze der Silberspiegel befanden sich noch einige Schälchen mit Bleiacetat in dem Kasten.

Schirm. Als Klappschirm zum Ein- und Ausschalten des Lichtes diente nach Hertz ein Schirm, der aus zwei 1 mm dicken Glasplatten mit dazwischengelegtem 0,25 mm dickem Zelluloid bestand. Daß dieser Schirm noch 3—4 Proz. der ultraroten Strahlung durchläßt, bedingt keinen Fehler für die Ab-

1) Cl. Schaefer u. W. Philipps, Ztschr. f. Phys. 36. S. 641. 1926.

2) C. A. Sonnefeld, Die Hohlspiegel 1925—26. S. 50. Union Dtsch. Verlagsgesellschaft Berlin. — Zentralztg. f. Optik und Mechanik 1922. Heft 28.

sorptionsmessungen, er gibt jedoch ein viel reineres Spektrum als ein Blechschirm, da das unvermeidliche diffuse sichtbare Licht bereits bei eingeschaltetem Schirm das Radiomikrometer trifft und so durch die Differenz der Ausschläge mit und ohne Schirm von selbst eliminiert wird.

Rohr 2. Der Strahlengang vom Spalt S_2 des Spektrometers bis zum Radiomikrometer wurde ebenfalls von der Kohlensäure dadurch befreit, daß ein weiteres Rohr R_2, verschlossen mit zwei 3 mm dicken Flußspatplatten in den Strahlengang eingeschaltet wurde. Der sphärische Hohlspiegel H_3 befand sich natürlich auch im Rohr.

Radiomikrometer. Das Radiomikrometer war zur Konzentration der Strahlung mit einem konischen Spiegel versehen und zur Vermeidung von äußeren Luftstörungen mit einer luftdicht schließenden Glocke umgeben, vor deren Fenster sich wieder eine Flußspatplatte von 3 mm Dicke befand. Das ganze Instrument befand sich in einer erschütterungsfreien Juliusschen Aufhängung. Der Ausschlag des Radiomikrometers betrug für die Strahlung einer 2 m entfernten Hefnerkerze bei einem Skalenabstand von 2,5 m 300 mm. Die Ruhelage des Instrumentes war so, daß unter denselben Bedingungen zwischen 2 Ablesungen Abweichungen über 1 mm ganz selten vorkamen. Von größter Bedeutung ist es nun auch, daß der Ausschlag des Radiomikrometers proportional der Intensität der Strahlungsquelle ist. Es wurde dies mit dem rotierenden Sektor geprüft und ergab genaue Proportionalität. Die Abweichung der Werte für die einzelnen Punkte der Proportionalitätskurve betrug höchstens 1 Proz.

Pumpe. Zuerst wurde zum Evakuieren der großen Rohre eine rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede verwandt. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß die auf chemischem Wege oberflächenversilberten Spiegel unter der Einwirkung des Quecksilberdampfes verdarben. Dies wurde nun vermieden, indem eine zweistiefelige Ölpumpe (Gerykpumpe) verwendet wurde, die in einer verhältnismäßig kurzen Zeit die Rohre luftleer machte.

Manometer. Als Manometer diente für kleine Drucke ein Drehmanometer nach Dr. U. v. Reden, Kenometer genannt, für große Drucke ein gewöhnliches Quecksilbermanometer. Es mußte immer beachtet werden, daß möglichst wenig Quecksilberdampf in die Rohre R_1 und R_2 gelangte.

Gasbereitung. Die Kohlensäure wurde aus Magnesit („reinst" von Merck bezogen) $MgCO_3$ hergestellt. Getrocknet wurde sie mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd. Die Luft und der Wasserstoff wurden durch 3maliges Hindurchleiten durch Kalilauge und durch Überleiten über Chlorcalcium, Phosphorpentoxyd und Bleiacetat von Kohlensäure, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff befreit. Der Wasserstoff wurde hergestellt aus Zink und verdünnter Salzsäure. Argon und Stickstoff wurden aus der Bombe entnommen. Zu den Kohlensäuremessungen von 100 mm Druck an wurde ebenfalls Bombenkohlensäure verwendet. Sie ergab dieselben Absorptionswerte wie die aus Magnesit hergestellte Kohlensäure. Für alle 4 Gase wurde getrennt festgestellt, daß sie an der Stelle der Bande keine Absorption zeigten.

Im Vakuum hielten sich die Spiegel sehr gut, nur im Spektrometerkasten waren sie nicht sehr haltbar. Ein Versuch mit durch Kathodenzerstäubung vernickelten Spiegeln scheiterte daran, daß nur etwa 50 Proz. der Strahlung reflektiert wurden. Es wurden deshalb wieder Silberspiegel verwandt.

C. Der Gang der Messungen

Da in den Tagesstunden, in denen die Hausbatterie des Instituts mehrfach benutzt wurde, größere Spannungsschwankungen auftraten, wurden die Beobachtungen zum größten Teile während der Nachtzeit ausgeführt, in der dem Beobachter die Batterie ganz allein zur Verfügung stand. Die Stromstärke brauchte dann nur ganz selten nachreguliert zu werden. Die Messungen gingen in folgender Weise vor sich:

Vor jeder Meßreihe wurden die Rohre evakuiert und die Energieverteilungskurve aufgenommen. Diese Kurve, die Null- oder Restkurve genannt werden soll, ist eben bedingt durch die noch vorhandene Kohlensäure, die aus dem Strahlengang nicht vollkommen zu entfernen ist. Als Beispiel für die Konstanz der erhaltenen Werte sind in Fig. 2 drei verschiedene Messungen der Restkurve wiedergegeben. Die Abweichung der Werte für die einzelnen Punkte der Kurve beträgt 1 Proz. Zu bemerken ist noch, daß, ehe mit den Messungen begonnen werden konnte, erst längere Zeit gewartet werden mußte, bis der Nullpunkt des Radiomikrometers nicht mehr wanderte und der Nernstbrenner sich eingebrannt hatte.

Zunächst wurden die Messungen mit reiner Kohlensäure ausgeführt, und zwar so, daß das bis zu einem Druck von 0,064 mm Hg evakuierte Absorptionsrohr R_1, das wirkliche Absorptionsrohr, bis zu verschiedenen Drucken mit Kohlensäure gefüllt und jedesmal die Energieverteilungskurve aufgenommen wurde.

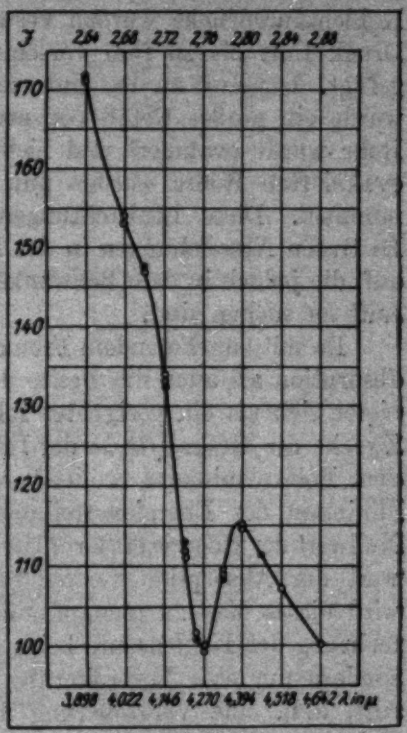


Fig. 2

Hierauf wurde das Absorptionsrohr wieder bis zu einem Drucke von 0,064 mm Hg evakuiert und die Kohlensäure durch Lüften aus dem Zimmer entfernt. Dann wurde die Energieverteilungskurve des Vakuums, d. h. die Nullkurve von neuem aufgenommen, nach der Meßreihe das Vakuum kontrolliert und das Rohr bis zu einem bestimmten Drucke z. B. 1,62 mm Hg mit Kohlensäure gefüllt. Nach Aufnahme der Kurve wurde eins der vier verwendeten Gase (kohlensäurefreie Luft, Wasserstoff, Argon und Stickstoff) bis zu fünf verschiedenen Gesamtdrucken zugeführt und jedesmal gemessen. Genau so wurden für drei verschiedene bestimmte Kohlensäuredrucke die Beobachtungen ausgeführt. Die sehr oft aufgenommenen Energieverteilungskurven fürs Vakuum und dieselben Kohlensäuredrucke zeigten sehr gute Übereinstimmung, was aus Fig. 2 für die Nullkurve zu ersehen ist. Am Schluß einer jeden Meßreihe fanden stets Kontrollmessungen statt, daß sich auch nichts während der Beobachtung geändert hatte, so z. B. die Intensität der Lichtquelle. Die Beobachtungen über den Einfluß der Fremdgase auf die Bande wurden zweimal in verschiedenen Zeitabschnitten ausgeführt.

Die gasanalytischen Untersuchungen gingen wie folgt vor sich. Der Partialdruck der Kohlensäure beträgt etwa 0,2 bis 0,8 mm Hg. Aus diesem Grunde mußten hier noch Messungen für noch niedrigere Kohlensäuredrucke unter dem Einfluß von kohlensäurefreier Luft ausgeführt werden. Sechs verschiedene Kohlensäuredrucke wurden verwandt und für jeden einzelnen Druck Luft bis zu fünf verschiedenen Gesamtdrucken hinzugefügt. Um Luft zu den Untersuchungen befördern zu können, wurde ein großes Gefäß von etwa 75 l Inhalt gebaut. Dieses Rohr wurde evakuiert und hielt vollkommen dicht. Mit dem evakuierten Rohre wurden nun verschiedene Luftproben entnommen. Diese Beobachtungen wurden zweimal wiederholt. Es traten Abweichungen in der Einsenkung der Energiekurven auf, die jedoch in dem Schwanken des Kohlensäuregehaltes der Luft zu suchen sind.

Da mit zunehmendem Fremdgasdruck sowohl die Maximalabsorption als auch die Breite der Absorptionskurve zunimmt, bietet sich als ein geeignetes relatives Maß für gasanalytische Zwecke die Gesamt*fläche* der Intensitätskurve dar, welche mit dem Polarplanimeter ermittelt wurde. Solange man mit dem Minimum der Energieverteilungskurve noch weit genug vom Nullwert der Energie entfernt ist, könnte man auch den Maximalwert der Absorption verwenden. Erst bei höheren Drucken wird dieses Maß zu unempfindlich, da dann eine weitere Vermehrung der Kohlensäure keine Steigerung des Maximalwertes, sondern nur eine Verbreiterung der Absorptionsbande hervorruft, d. h. eine Vergrößerung der Fläche bewirkt. Eine Berechnung der Absorptionskoeffizienten hätte wenig Sinn, da die ganze Kurve noch vom Auflösungsvermögen des Spektralapparates abhängig ist und die Bande eben in Wirklichkeit aus vielen einzelnen Zacken besteht. Auch mit der höchsten bisher erreichbaren Dispersion ist es nicht gelungen, die Linien voneinander zu trennen. — Für das Studium der Beeinflussung der Fremdgase sind dagegen die direkt aufgenommenen Intensitätsverteilungskurven am günstigsten.

D. Die Messungsergebnisse

a) Die Absorption in reiner Kohlensäure

In Fig. 3 sind die Intensitätskurven bei verschiedenen Kohlensäuredrucken angegeben. Aus der Figur, in der als

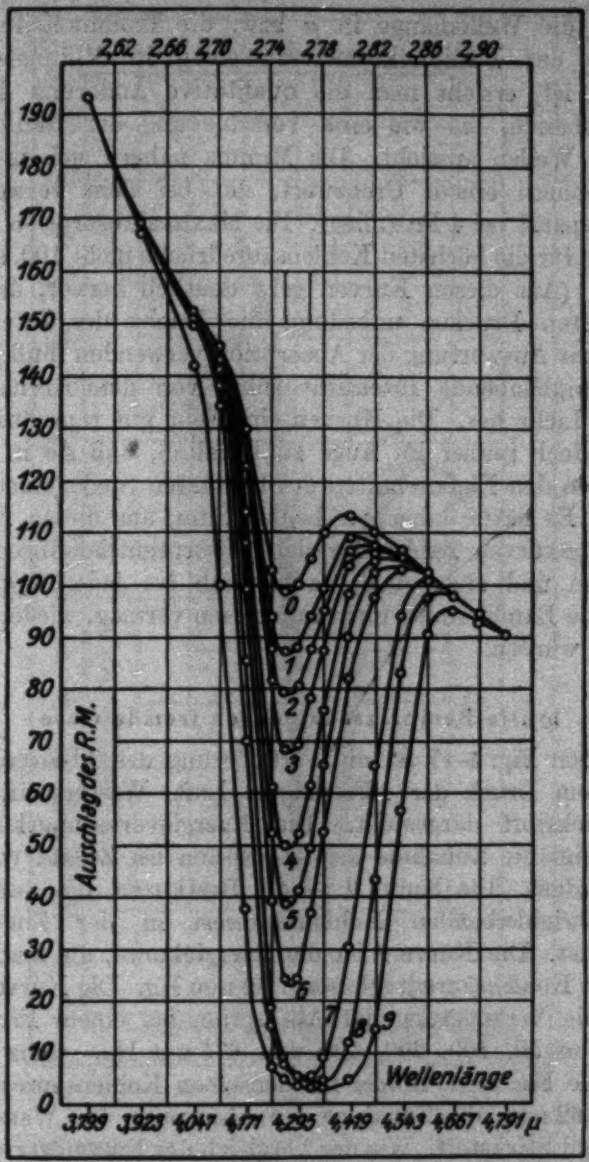


Fig. 3

0 = Restkurve			*5* = 11,33 mm	Hg-Druck:	CO_2
1 = 1,70 mm	Hg-Druck:	CO_2	*6* = 20,00 „	„	CO_2
2 = 3,04 „	„	CO_2	*7* = 100,00 „	„	CO_2
3 = 5,19 „	„	CO_2	*8* = 200,00 „	„	CO_2
4 = 8,46 „	„	CO_2	*9* = 675,00 „	„	CO_2

Abszisse die Wellenlänge in μ bzw. die Trommelteilung, als Ordinate der Radiomikrometerausschlag in Millimeter aufgetragen ist, ersieht man die qualitative Änderung der Absorptionsbande, die wie eine Verschiebung der Bande nach längeren Wellen aussieht. Die Minima nähern sich nicht der Null, sondern einem Grenzwert, der bei dem verwendeten Spektrapparat bei 4 Proz. liegt. Die Maximalabsorption beträgt also auch für die höchsten Kohlensäuredrucke nicht 100, sondern 96 Proz. (Aus diesen Kurven geht deutlich hervor, daß man bei höheren Drucken unbedingt die Fläche der Intensitätskurven zur Auswertung der Absorption verwenden muß.) Diese noch übrigbleibende Intensität rührt von dem vorhandenen diffusen Licht her. Die Kurven sind sehr gut reproduzierbar; es ist jedoch immer im Auge zu behalten, daß sie in hohem Grade von den Eigenschaften des benutzten Spektrometers abhängen. Es hätte daher gar keinen Sinn, aus diesen Energieverteilungskurven Zahlen für den Absorptionskoeffizienten zu berechnen und anzugeben, da sie sich bei jeder Apparatur, welche die Bandenlinien nicht aufzulösen vermag, wieder anders ergeben würden.

b) Die Beeinflussung durch fremde Gase

In den Fig. 4—7 ist die Veränderung der Absorption mit steigendem Druck der 4 Fremdgase Luft, Wasserstoff, Argon und Stickstoff dargestellt. Die Energieverteilungskurve in Fig. 4 zeigt die Zunahme der Absorption bei Zusatz von Luft als Fremdgas. Die Kurve *0* ist die Restkurve, die durch den noch übrigbleibenden Kohlensäurerest in der Zimmerluft bedingt ist. Die Kurve *1* ist die Energiekurve, die man erhält für einen Kohlensäuredruck von 1,62 mm Hg. Die Kurven *2*—*6* zeigen die Veränderung der Absorption bei einem Fremdgasdruck von 50, 100, 200, 400 und 675 mm Hg. Ganz analog zeigen die Fig. 5—7, immer für denselben Kohlensäureanfangsdruck 1,62 mm, die Zunahme der Absorption für Wasserstoff, Argon und Stickstoff. Wie der Vergleich der Energieverteilungskurven zeigt, ist die Wirkung für Argon am kleinsten, für Wasserstoff am größten. Stickstoff und Luft, die in der Mitte stehen, verhalten sich fast gleich. Der Vergleich zwischen den vier Fremdgasen geht aus Fig. 8 hervor.

In derselben Reihenfolge sind dann noch Messungen aus-

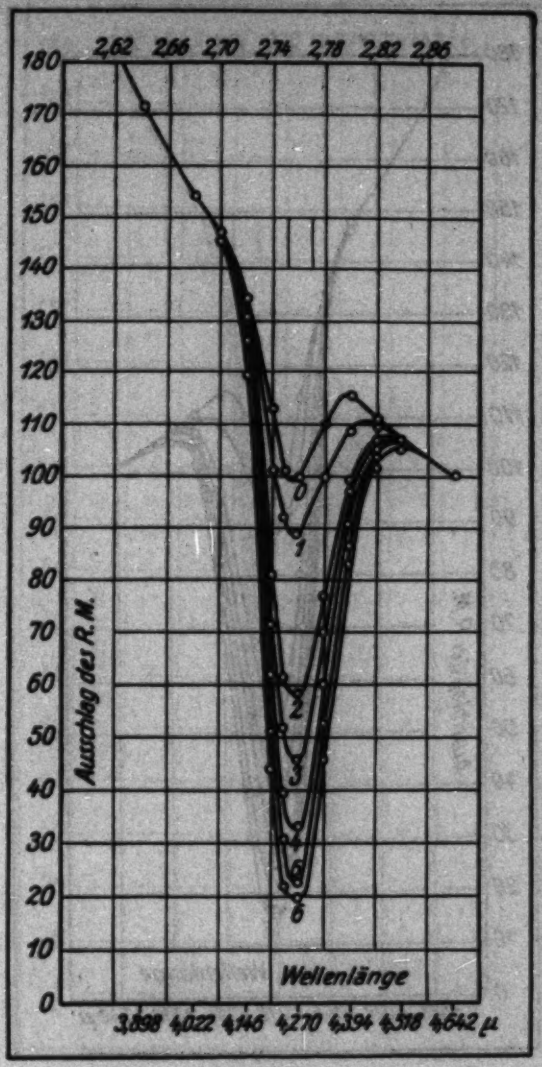


Fig. 4

0 = Restkurve
1 = 1,62 mm Hg-Druck: CO_2
2 = 1,62 „ „ CO_2 + 48,38 mm Hg-Druck: Luft
3 = 1,62 „ „ CO_2 + 98,38 „ „ „
4 = 1,62 „ „ CO_2 + 198,38 „ „ „
5 = 1,62 „ „ CO_2 + 398,38 „ „ „
6 = 1,62 „ „ CO_2 + 673,38 „ „ „

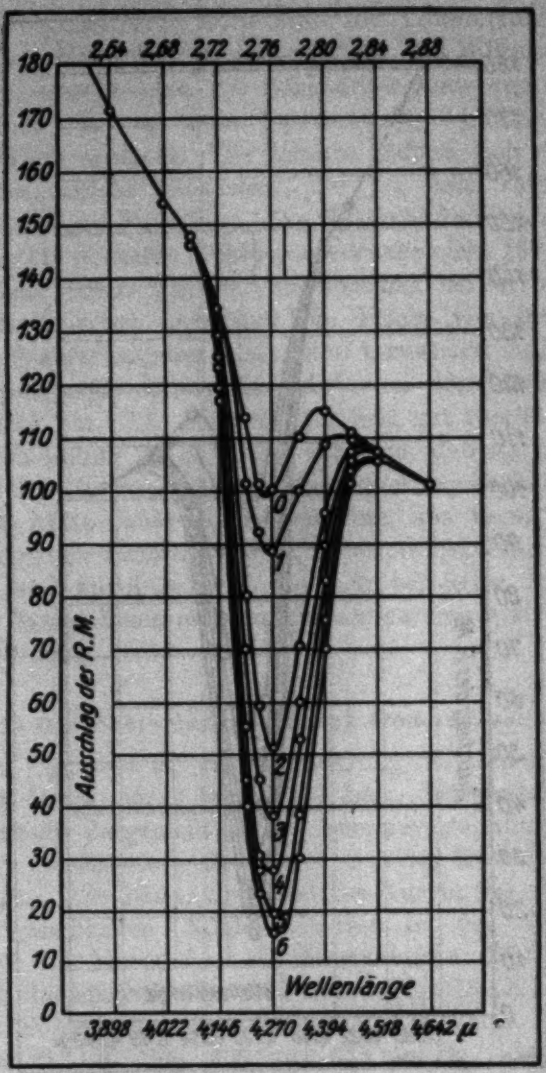


Fig. 5

0 = Restkurve
1 = 1,62 mm Hg-Druck: CO_2
2 = 1,62 „ „ CO_2 + 48,88 mm Hg-Druck: H_2
3 = 1,62 „ „ CO_2 + 98,88 „ „ H_2
4 = 1,62 „ „ CO_2 + 198,88 „ „ H_2
5 = 1,62 „ „ CO_2 + 398,88 „ „ H_2
6 = 1,62 „ „ CO_2 + 673,88 „ „ H_2

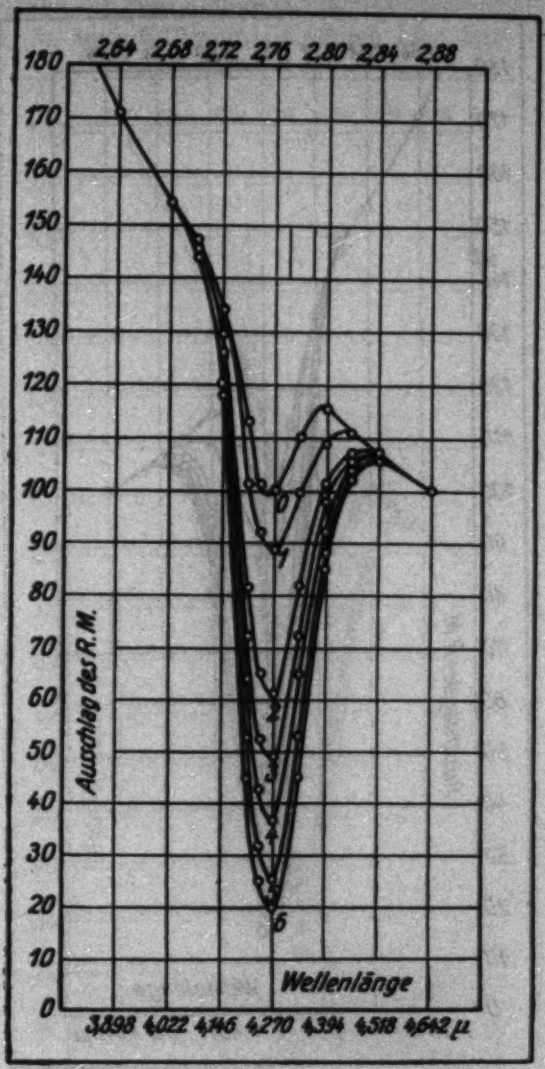


Fig. 6

0 = 1,62 Restkurve
1 = 1,62 mm Hg-Druck: CO_2
2 = 1,62 „ „ CO_2 + 48,38 mm Hg-Druck: A
3 = 1,62 „ „ CO_2 + 98,38 „ „ A
4 = 1,62 „ „ CO_2 + 198,38 „ „ A
5 = 1,62 „ „ CO_2 + 398,38 „ „ A
6 = 1,62 „ „ CO_2 + 673,38 „ „ A

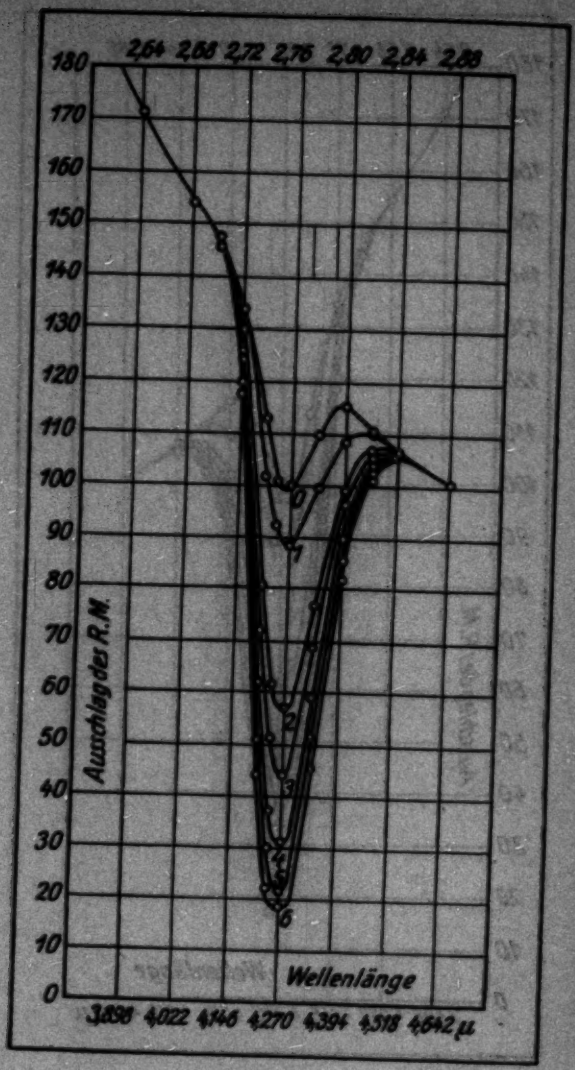


Fig. 7

0 = Restkurve
1 = 1,62 mm Hg-Druck: CO_2
2 = 1,62 „ „ CO_2 + 48,88 mm Hg-Druck: N_2
3 = 1,62 „ „ CO_2 + 98,88 „ „ N_2
4 = 1,62 „ „ CO_2 + 198,88 „ „ N_2
5 = 1,62 „ „ CO_2 + 398,88 „ „ N_2
6 = 1,62 „ „ CO_2 + 673,88 „ „ N_2

geführt worden für zwei andere Kohlensäureanfangsdrucke, und zwar 2,85 mm und 5,19 mm Hg. Auch hier tritt der Unter-

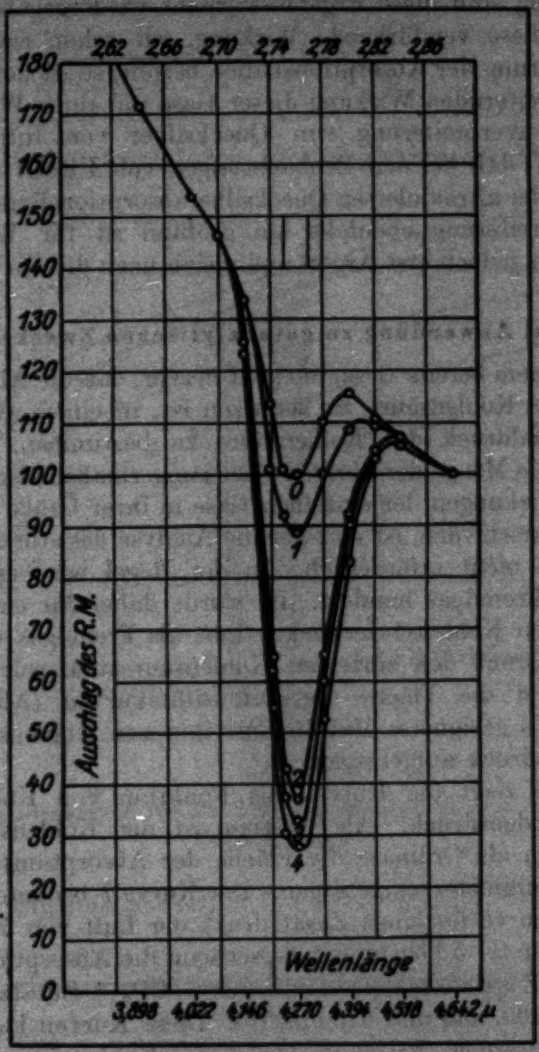


Fig. 8

0 = Restkurve
1 = 1,62 mm Hg-Druck: CO_2
2 = 1,62 „ Hg-Druck: CO_2 + 198,88 mm Hg-Druck: A
3 = 1,62 „ Hg-Druck: CO_2 + 198,88 „ Hg-Druck: N_2 und Luft
4 = 1,62 „ Hg-Druck: CO_2 + 198,88 „ Hg-Druck: H_2

schied zwischen den einzelnen Gasen deutlich hervor. Da die Verhältnisse ganz analog liegen, wie bei den vorhergehenden Messungen, sind diese Ergebnisse nicht wiedergegeben.

Da diese verstärkende Wirkung, wie schon erwähnt, auf Verbreiterung der Absorptionsbande beruht, so ist der Vergleich der verbreiternden Wirkung dieser Gase mit ihrer Wirkung auf die Linienverbreiterung von Quecksilber von Interesse. Es zeigt sich, daß bei den Beobachtungen von Füchtbauer und Joos an der ultravioletten Quecksilberabsorptionslinie 2587 Å.-E. die Verbreiterung ebenfalls am größten ist für Wasserstoff, dann folgt jedoch erst Argon und gleich nach diesem Stickstoff.

c) Anwendung zu gasanalytischen Zwecken

Aus dem bereits Gesagten geht hervor, daß die Absorptionsbande der Kohlensäure zu benutzen ist, in einem Gasgemisch den Partialdruck der Kohlensäure zu bestimmen, wenn die Art und die Menge der übrigen Gase einigermaßen bekannt sind. Da die Wirkungen der einzelnen Gase in ihrer Größe sich nicht stark unterscheiden, ist eine genaue Analyse des störenden Gasgemisches nicht erforderlich. In der Regel wird es sich um Luft als Fremdgas handeln. Es wurde daher für eine größere Anzahl von Kohlensäuredrucken Luft als Fremdgas von 50 bis 675 mm Druck den einzelnen Kohlensäureanfangsdrucken zugefügt und die Fläche der Intensitätskurven (Absorptionskurven) als geeignetes Maß in Funktion von Kohlensäure- und Fremdgasdruck aufgetragen.

Fig. 9 zeigt die Kurven als Funktion von Kohlensäure- und Fremdgasdruck. Als Abszisse ist der Kohlensäuredruck in mm Hg, als Ordinate die Fläche der Absorptionskurven in Quadratmillimeter aufgetragen. Die Kurve *1* bedeutet die Absorptionskurve für einen Zusatzdruck der Luft von 50 mm Hg. Die Kurven *2—5* bedeuten entsprechend die Absorptionskurven für einen Zusatzdruck (Gesamtdruck = CO_2 + Zusatzgasdruck) von 100, 200, 460 und 675 mm Hg. Diese Kurven können nun verwandt werden, den Partialdruck der Kohlensäure in einem Luftgemisch sofort abzulesen.

Die Luftproben, deren Herkunft in der Tabelle unten angegeben ist, wurden im Absorptionsrohr auf 460 mm Hg entspannt. Aus dem hierbei mit Hilfe der Eichkurven ermittelten Partialdrucke der CO_2 erhält man denjenigen für den Normal-

zustand der Luft (760 mm und 0°) durch Multiplikation mit

$$\frac{760}{460} \cdot \frac{291}{273},$$

wobei die Lufttemperatur 18° C ist.

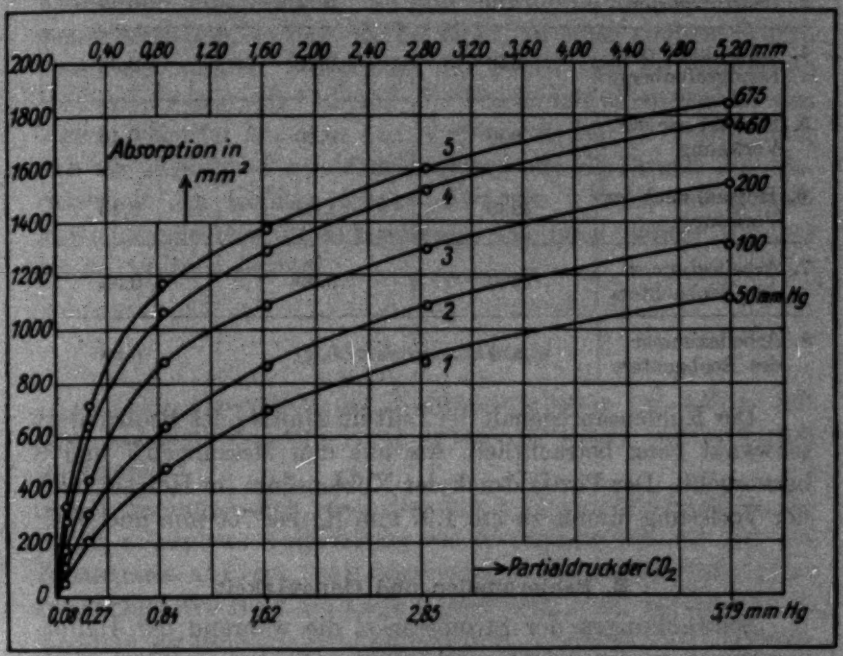


Fig. 9

1—5 **Absorptionskurven für 50, 100, 200, 460 und 675 mm Hg-Zusatzdruck (Gesamtdruck).**

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1

Herkunft der Luft	Fläche der Absorptionskurve in qmm	Partialdruck der CO_2 in mm Hg bei 460 mm und 18°	Partialdruck der CO_2 in mm Hg bei 760 mm und 0°
1. Landgrafenberg 60 m über dem Institut	540	0,22	0,39
2. Feld im Tale	520	0,20	0,35

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Herkunft der Luft	Fläche der Absorptionskurve in qmm	Partialdruck der CO_2 in mm Hg bei 460 mm und 18°	Partialdruck der CO_2 in mm Hg bei 760 mm und 0°
3. Institutsgarten	570	0,24	0,42
4. Feld auf dem Landgrafenberge	540	0,22	0,39
5. Hörsaal *vor* der Vorlesung	600	0,26	0,46
6. Hörsaal *nach* der Vorlesung	1230	1,38	2,43
7. Arbeitszimmer des Beobachters	660	0,30	0,53
8. Arbeitszimmer des Beobachters	810	0,50	0,88

Der Kohlensäuregehalt der Luft im Zimmer des Beobachters schwankt ganz beträchtlich, wie aus den Messungen 7 und 8 hervorgeht. Der Partialdruck der Kohlensäure im Hörsaal nach der Vorlesung nimmt zu um 1,97 mm Hg bei 760 mm und 0° C.

E. Fehlerquellen und Genauigkeit

Schwankungen der Stromstärke, die während der Hauptmessungen in der Nacht ganz selten auftreten, wurden durch gute Kontrolle des Milliamperemeters vermieden, d. h. die Beobachtungen wurden ausgesetzt.

Nachdem der Nernstbrenner und die Skalenbeleuchtungslampe in Betrieb gesetzt waren, wurde längere Zeit gewartet, ehe mit den Messungen begonnen wurde. Der Nullpunkt des Radiomikrometers wanderte dann nur noch ganz wenig.

Die Unschärfe in der Abbildung und die Anwesenheit von falschem Licht wurde dadurch vermieden, daß die Reflexionswinkel der sphärischen Hohlspiegel möglichst klein gewählt und exzentrische Ausschnitte von Parabolspiegeln verwandt wurden. Um die Größe dieser Fehler nach Möglichkeit konstant zu erhalten, wurde beim erforderlichen Neujustieren sehr wenig an der Gesamtapparatur verändert. Vor allem wurde an den Spalten nichts geändert, sie hatten immer dieselbe Größe.

Der mittlere Fehler für die einzelnen Intensitätskurvenpunkte betrug bei den Messungen über den Einfluß der Fremdgase 1—2 Proz.

Bei den gasanalytischen Untersuchungen wurde, wie schon gesagt, die Fläche der Intensitätskurven mit Hilfe des Polarplanimeters ausgewertet. Sie ließ sich damit auf etwa 2 Proz. genau ermitteln, so daß, da bei einer, zu einer stetigen Kurve zusammengefaßten Punktreihe die Fehler der Einzelmessung größtenteils ausgeglichen sind, die Fläche mit einem Fehler von 3 Proz. behaftet ist. Aus den Kurven der Fig. 11 ersieht man, daß für niedrige Partialdrucke (bis 1 mm Hg-Druck) die Unsicherheit des Kohlensäurepartialdruckes 2 Proz., für größere Partialdrucke (bis 5 mm Hg-Druck und noch höhere Drucke) bis zu 10 Proz. beträgt.

F. Zusammenfassung

1. Die Absorption der Kohlensäurebande bei 4,27 μ und ihre Abhängigkeit vom Fremdgasdruck wurde experimentell untersucht.

2. Es ergab sich, daß die durch Linienverbreiterung bedingte scheinbare Verstärkung der Absorption von der Art des Zusatzgases abhängt, und zwar wächst die verstärkende (verbreiternde) Wirkung der Gase Wasserstoff, Luft, Stickstoff und Argon in der Reihenfolge: Argon — Luft — Stickstoff — Wasserstoff, d. h. die Verstärkung ist am größten bei dem Zusatz von Wasserstoff.

3. Die so gewonnenen Resultate wurden benutzt, eine Methode zur Bestimmung des Partialdruckes der Kohlensäure in einem Gasgemisch zu gewinnen. Die Fläche der Absorptionskurve läßt sich zu gasanalytischen Zwecken als Maß für den Kohlensäuregehalt verwenden, wenn die Art der Zusatzgase und der Gesamtdruck bekannt ist. Zu diesem Zwecke müssen die Eichkurven bei den verschiedenen Gasen unter Variation von Partialdruck und Gesamtdruck aufgenommen werden. Der Kohlensäuregehalt läßt sich von 0,02 mm bis 1 mm Partialdruck mit etwa 2 Proz. Genauigkeit, bei höheren Drucken mit 10 Proz. Genauigkeit ermitteln. Die Stärke des Verfahrens liegt also in der Bestimmung sehr kleiner Kohlensäuremengen, während für größere Drucke andere Verfahren überlegen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Straubel unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. Joos im Physikalischen Institut der Universität ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesen Herren, sowie Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. M. Wien für die überaus freundliche Unterstützung bei Anfertigung der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner bin ich den Firmen Carl Zeiss und Schott & Gen. für die Überlassung von Materialien und die sorgfältige Herstellung einzelner Teile der Versuchsanordnung, der Helmholtz-Gesellschaft für das geliehene Radiomikrometer zu Dank verpflichtet.

Jena, Physikalisches Institut, November 1926.

(Eingegangen 21. Oktober 1926)

13. *Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen; von Fritz Kirchner*

(1. Mitteilung)

Jede Wirkung elektromagnetischer Strahlung beruht auf der Wechselwirkung zwischen der Strahlung und den Elektronen der Materie. Der atomare Vorgang, der dieser Wechselwirkung zugrunde liegt, besteht darin, daß Strahlungsenergie umgewandelt wird in potentielle Energie eines Atoms, dem das betreffende Elektron angehört, und eventuell in kinetische Energie des Elektrons nach der Abtrennung vom Atom. Wenn wir uns auf die am häufigsten vorkommenden Prozesse der letzteren Art, d. h. also auf solche Wirkungen beschränken, die eine dauernde Veränderung der Materie hinterlassen, dann haben wir im Gebiete langer Wellen den gewöhnlichen photoelektrischen Prozeß vor uns. Wenn wir nach kurzen Wellen hin fortschreiten, dann tritt zum photoelektrischen Prozeß mit wachsender Häufigkeit etwa von mittelharten Röntgenstrahlen an ein zweiter ganz anderer Elementarprozeß hinzu, der Comptonsche Streuprozeß. Was können wir nun über den Verlauf dieser Elementarprozesse aussagen, die beide das gemeinsam haben, daß ein Elektron unter der Einwirkung der Strahlung von einem Atom abgetrennt und in Bewegung gesetzt wird? Eigentlich nicht mehr, als die einigermaßen begründete Behauptung, daß auch für den atomaren Prozeß die Gesetze von der Erhaltung von Energie und Impuls ihre Gültigkeit behalten, wenn man nämlich der beim Elementarprozeß wirksamen Strahlung die Energie $h\nu$ und demzufolge den Impuls $\frac{h \cdot \nu}{c}$ zuschreibt. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie führt dann beim photoelektrischen Prozeß zu der bekannten Gleichung

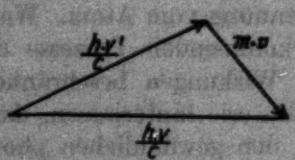
$$h\nu = A + \frac{m}{2} v^2,$$

wo A die potentielle Energie des Atoms oder die „Ablösungsarbeit" bedeutet. Beim Comptonschen Streuprozeß tritt

ein beträchtlicher Teil der umgesetzten Strahlungsenergie wieder als Strahlung, nämlich als Streustrahlung, auf; die Energiegleichung lautet demnach:

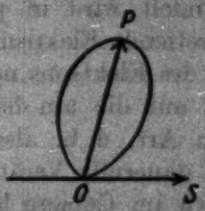
$$h \cdot \nu = h \cdot \nu' + \frac{m}{2} v^2,$$

wobei ν' die gestreute Frequenz bedeutet. (Dabei ist eine eventuelle Ablösungsarbeit als sehr klein gegen $h \cdot \nu$ vernachlässigt!) Was nun die Impulsgleichung anbetrifft, so liefert sie im zweiten Falle ganz eindeutig die Richtung, unter der das Elektron *relativ zur Strahlrichtung* emittiert wird. Der Impuls des Elektrons $m \cdot v$ ist ja gegeben als dritte Seite des Impulsdreiecks mit den beiden Seiten $\frac{h \cdot \nu}{c}$ und $\frac{h \cdot \nu'}{c}$ (Fig. 1).



Impulsdreieck für den Comptonschen Streuprozeß

Fig. 1



OS Strahlrichtung
OP Mittlere Emissionsrichtung der Photoelektronen

Richtungsverteilung der Photoelektronen in bezug auf den Primärstrahl nach Bothe und Auger

Fig. 2

Nicht so einfach liegt die Sache beim Photoeffekt und zwar offenbar deswegen, weil hier die Eigenbewegung des Elektrons im Atom vor der Auslösung mitbestimmend ist für die Emissionsrichtung. Beim Photoeffekt ist ja durch die Versuche von Bothe[1]) und Auger[2]) nachgewiesen worden, daß eine ganz bestimmte Richtungsverteilung der Emission inbezug auf die Strahlrichtung existiert; etwa derart, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist.

Immerhin macht sich auch hier das Wirken des Impulserhaltungsgesetzes bemerkbar: die mittlere Emissionsrichtung, um die sich alle übrigen gleichmäßig gruppieren, ist nämlich

1) W. Bothe, Ztschr. f. Phys. 26. S. 59. 1924.
2) P. Auger, Compt. rend. 180. S. 1939. 1925.

dadurch charakterisiert, daß hier die Vorwärtskomponente des Elektronenimpulses gerade gleich dem Strahlungsimpuls ist.

Man kann nun die beim Elementarprozeß zur Wirkung kommende Strahlung außer durch die Frequenz und die Strahlrichtung noch durch den Polarisationszustand charakterisieren — und damit entsteht sofort die Frage: wie hängt die Emissionsrichtung der Elektronen bei den beiden Prozessen mit dem Polarisationszustand der Strahlung zusammen?

Da bisher Experimente zu dieser Frage nur über den Photoeffekt polarisierter Röntgenstrahlen in Luft vorliegen[1]), habe ich mir die planmäßige Untersuchung der Emissionsrichtung bei *beiden* Prozessen zur Aufgabe gesetzt. Die vorliegende erste Mitteilung soll über die Ergebnisse der Streuversuche an polarisierten Röntgenstrahlen und über Kontrollversuche mit unpolarisierten Fluoreszenzstrahlen berichten, während in einer zweiten Mitteilung über die jetzt noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen des Photoeffekts berichtet werden wird.

I. Versuchsanordnung

Zur Erzeugung linear polarisierter Röntgenstrahlen kann man bei den in Frage kommenden relativ harten Strahlen nur die ungeordnete Streuung unter 90° verwenden, da uns die Natur zur geordneten Reflexion solcher Strahlen unter 90° nicht genügend kleine Kristallgitterkonstanten zur Verfügung stellt. Die Intensität der polarisierten Röntgenstrahlen ist deshalb ihrer Größenordnung nach um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als in einem direkt von der Röntgenröhre kommenden Bündel. Da man nun außerdem die Anfangsrichtung der von den Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen nur dann ungestört beobachten kann, wenn die Auslösung in einem Gase und nicht in einem festen Körper vor sich geht, wird die Ausbeute an beobachtbaren Elektronen offenbar sehr klein; zur Untersuchung kommt also nur eine solche Methode in Betracht, die es ermöglicht, alle in einem größeren Gasraum während einer nicht zu kurzen Zeit ausgelösten Elektronen tatsächlich auf ihre Anfangsrichtung hin zu untersuchen. Diesen Ansprüchen genügt die von C. T. R. Wilson ausgearbeitete Nebelkammermethode. Da die Anfangsrichtung

1) F. W. Bubb, Phys. Rev. 23. S. 137. 1924.

der Elektronenbewegung in bezug auf den elektrischen Vektor, d. h. also projiziert auf eine Ebene senkrecht zur Strahlrichtung, untersucht werden soll, müssen die photographischen Aufnahmen der Nebelspuren *in der Strahlrichtung* gemacht werden.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt: (Grundriß, nur die Röntgenröhre ist im Aufriß gezeichnet).

A ist die Wolframantikathode der Röntgenröhre, einer Glühkathodenröhre. Die Röhre wird mit der Siemensschen Hoch-

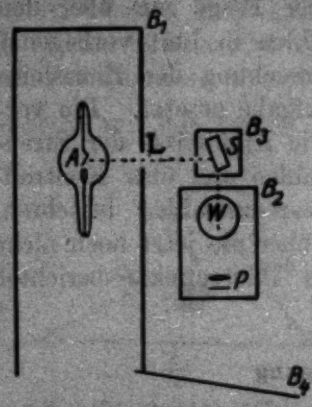


Fig. 3. Versuchsanordnung

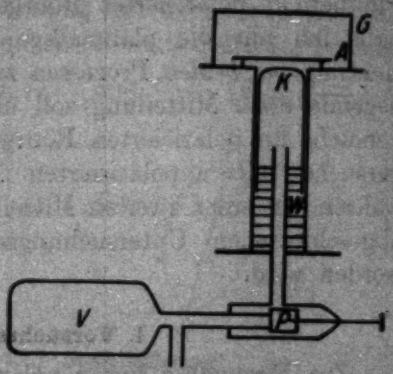


Fig. 4. Expansionsapparat

spannungs-„Stabilivolt"-Anlage betrieben, und zwar gewöhnlich bei einer Stromstärke von 3—8 Milliamp.; sie befindet sich in einem großen, nur an einer Seite zur Spannungszuführung offenen Bleikasten B_1 mit 4 mm dicken Bleiwänden. Die von A kommende Strahlung tritt bei L, wo nach Bedarf Filter eingeschaltet werden können, durch ein etwa 2·2,5 cm großes Loch aus dem Kasten heraus und fällt auf den Streukörper S, einen Paraffinblock. Der Streukörper ist wieder mit einem Bleimantel B_3 umgeben, derart, daß nur der Weg für ein- und austretende Strahlung und für die unter 90° gestreute Strahlung freibleibt. Die unter 90° gestreute linear polarisierte Strahlung tritt durch ein Loch von etwa 1 cm Durchmesser in einen zweiten Bleikasten B_2 ein, der noch besonders gegen aus dem Kasten B_1 kommende verirrte Streustrahlung durch einen großen Bleischirm B_4 geschützt ist. Im Kasten B_2 befindet sich die Wilsonkammer W und der photographische Apparat P. Der Expansionsapparat hat die von C. T. R. Wilson ausgearbeitete Form (Fig. 4).

V bedeutet einen Vorratsraum, der mit einer Vorpumpe evakuiert werden kann. Er ist vor der Expansion durch den Gummistopfen *P* verschlossen; wird *P* nach rechts bewegt, so tritt das Vorvakuum mit dem Raum unter dem beweglichen Messingkolben *K* in Verbindung. Der hohle Kolben *K* ist durch Wasser (*W*) gegen den Messingzylinder, in dem er gleitet, gedichtet. An der Innenwand des Kolbens ist ein kleiner permanenter Magnet angelötet; dieser dient in Verbindung mit einer außen über einer Teilung spielenden Stahlnadel zur Feststellung der Anfangsstellung des Kolbens vor der Expansion (der Kolben ist von außen nicht sichtbar). Wird der Druck unter dem Kolben plötzlich verringert, dann bewegt sich der Kolben rasch nach unten; dabei wird der Raum über dem Kolben expandiert. *A* ist eine kreisrunde Aluminiumplatte, die die unvermeidliche Strömung bei der Expansion in eine solche Form zwingt, daß störende Wirbel weitgehend vermieden werden. *G*, die eigentliche Expansionskammer besteht einfach aus einer umgestürzten zylindrischen Glasschale (12,5 cm Durchmesser, 6 cm Höhe). Der Boden der Glasschale ist mit einer durch Borsäure leitend gemachten Gelatineschicht bedeckt, während die Rückwand der Schale — in Fig. 8 die dem Streukörper zugekehrte Seite — als Hintergrund für die Aufnahmen mit einer Mischung aus Gelatine und schwarzer Tusche überzogen ist. (Statt der einfachen zylindrischen Schale wurden auch solche Schalen gelegentlich benutzt, bei denen ein Teil der zylindrischen Wand herausgenommen und durch eine etwa 9·6 cm große planparallele Platte ersetzt war; dabei traten aber störende Strömungen stärker auf, als bei der rein zylindrischen Kammer — so daß die zur Beobachtung ausnutzbare Zeit zwischen dem Zeitpunkt der Expansion und dem Zeitpunkt der photographischen Aufnahme für die Versuche zu kurz wurde.) Zur Fernhaltung störender Ladungen aus dem Expansionsraum liegt zwischen der Aluminiumplatte *A* und der leitenden Gelatineschicht am Dach der Kammer eine Spannung von 110 Volt, die dem städtischen Leitungsnetz entnommen wird.

Zur Beleuchtung dient die Explosion eines etwa 7 cm langen, 0,1 mm dicken Wolframdrahtes. Dieser Draht ist in einem kleinen Holzkasten über der Wilsonkammer so angebracht, daß das Licht bei der Explosion schräg von oben

etwa unter einem Winkel von 45° zur Röntgenstrahlenrichtung in die Kammer eintritt. Die Beleuchtung ist nämlich dann am wirksamsten, wenn der Streuwinkel des in die photographische Kamera gelangenden Lichtes möglichst klein ist. Der Draht, der natürlich nach jeder Aufnahme erneuert werden muß, wird zwischen zwei Messingstifte leicht eingeklemmt. Die Explosion des Drahtes wird durch die plötzliche Entladung von zwei hintereinander geschalteten Kondensatoren von je 115000 cm bewirkt; die Kondensatoren werden dazu durch eine langsam laufende Influenzmaschine auf 30—40000 Volt aufgeladen. Der Entladungskreis ist auf der einen Seite geerdet; die Explosion wird durch plötzlichen Kurzschluß durch den Wolframdraht bewirkt.

C. T. R. Wilson hat schon in seinen ersten Arbeiten über die Nebelkammermethode gezeigt, daß es zur Erzielung brauchbarer Aufnahmen wichtig ist, daß Expansion, Röntgenstrahlendurchgang und photographische Aufnahme in den richtigen zeitlichen Abständen aufeinander folgen. Für unsere Aufgabe der Untersuchung der Streuelektronen kommt wegen der geringen Intensität hinzu, daß möglichst die gesamte Zeit zwischen Expansion und photographischer Aufnahme zur Erzeugung von Spuren ausgenutzt werden muß; d. h. also möglichst während der ganzen Zwischenzeit sollen Röntgenstrahlen in die Wilsonkammer hineinfallen. Dies hat dann weiter zur Folge, daß man verhindern muß, daß die zu Anfang gebildeten (geladenen) Nebeltröpfchen im elektrischen Feld sich in Bewegung setzen, bevor sie photographiert sind; man muß also das elektrische Feld, das vor der Expansion an der Nebelkammer liegt, kurz nach der Expansion entfernen. Die einzelnen Ereignisse werden in die richtige zeitliche Aufeinanderfolge gebracht mit Hilfe eines schweren Sekundenpendels, das einige Kontakte betätigt und gleichzeitig einen Bleischirm mit einem Spalt durch den Röntgenstrahlengang zwischen Röntgenröhre und Streukörper hindurchbewegt. Wird das Pendel aus einer bestimmten Stellung losgelassen, dann besorgt es automatisch die Auslösung der folgenden Ereignisse: zuerst wird der Stromkreis eines Elektromagneten geschlossen, der den Gummistopfen P nach rechts bewegt und dadurch die Expansion bewirkt, dann wird ein Schalter geöffnet, der das elektrische Feld an der Nebelkammer wegnimmt; hierauf passiert der

Spalt des Bleischirmes den Röntgenstrahlengang, läßt also Strahlen in die Expansionskammer fallen und zum Schluß wird ein Relais betätigt, das den großen Kondensatorkreis durch den Wolframdraht hindurch kurz schließt, so daß der Draht explodiert und dabei den Expansionsraum beleuchtet.

Zur photographischen Aufnahme würde eine gewöhnliche, einfache Kamera genügen; zur besseren Orientierung ist aber die stereoskopische Betrachtung sehr vorteilhaft. Die verwendete Stereokamera (6·13 cm) ist mit Zeiss-Tessar-Objektiven mit einem Öffnungsverhältnis 1:4,5 ausgestattet; freilich kann man bei Aufnahmen in der Strahlrichtung nicht die volle Öffnung ausnutzen, weil man sonst nicht genügende Tiefenschärfe erhält. Es wurden gewöhnlich Hauffs Ultrarapidplatten verwendet.

II. Auswertungsverfahren

Die Auswertung besteht darin, daß jeweils die Anfangsrichtung einer möglichst großen Zahl von Spuren ausgemessen wird. Da nur die Projektion der Anfangsrichtung auf eine Ebene senkrecht zur Röntgenstrahlenrichtung bestimmt werden soll, genügt es, den Winkel zwischen der Anfangsrichtung der Spur und einer festen Richtung (z. B. der Richtung des elektrischen Vektors) auf der photographischen Platte zu messen. Zu diesem Zweck wird eine mit einer Winkelteilung versehene Zelluloidscheibe auf die Originalplatte aufgelegt und mit Hilfe eines im Zentrum der Scheibe befestigten Fadens die Anfangsrichtung jeder einzelnen Spur auf der Teilung abgelesen. Nun kann man natürlich nur solche Spuren bei der Ausmessung berücksichtigen, die man — eventuell mit Hilfe der stereoskopischen Betrachtung — einwandfrei identifizieren kann; gerade in dieser Auswahl der zur Ausmessung geeigneten Spuren liegt aber zweifellos eine gewisse Willkür, die unter Umständen zu einer subjektiven Verzerrung der Richtungsverteilung führen kann. Um diese Fehlerquelle nach Möglichkeit auszuschalten, ist es, besonders bei zweifelhaften Fragen, unbedingt notwendig, daß die Ausmessungsarbeit von solchen Beobachtern besorgt wird, denen das in Frage stehende Problem überhaupt nicht bekannt ist, die insbesondere nichts von einem elektrischen Vektor bzw. einer Vorzugsrichtung wissen. Die Einzelmessungen kann man schließlich entweder zusammenfassen

in der Weise, daß man auszählt, wieviel Anfangsrichtungen in gewisse gleiche Winkelbereiche hineinfallen, oder in der Weise, daß man von einer festen Richtung ausgeht und alle Spuren addiert, die zwischen diese feste Richtung und eine fortschreitende Richtung hineinfallen. Während das erstere Verfahren, das bei einem kurzen vorläufigen Bericht[1]) über die Resultate dieser Untersuchung verwendet wurde, den Vorzug der besseren Anschaulichkeit hat, gestattet das zweite eine genauere Darstellung der unmittelbaren Ergebnisse der Winkelmessung. Bei der Auswertung ist schließlich noch zu berücksichtigen, daß die Polarisation der unter 90° gestreuten Strahlen — wie Barkla schon bei den ersten Polarisationsversuchen festgestellt hat — nicht vollständig ist. Die Strahlen sind zum Teil depolarisiert, und zwar erstens aus geometrischen Gründen und zweitens wegen der Mehrfachstreuung. Die geometrischen Gründe für die Depolarisation sind kleine Abweichungen vom Streuwinkel 90° infolge der endlichen Ausdehnung des Streukörpers. Für unsere Versuchsbedingungen berechnet sich aus dem gesamten Öffnungsverhältnis 5:12 der in der Wilsonkammer zur Wirkung kommenden Strahlen ein unpolarisierter Anteil

$$J = \frac{J_0}{\operatorname{arc\,tg}\,5/12} \cdot \int_{x=0}^{x=\operatorname{arc\,tg}\,5/12} \sin^2 x = J_0 \cdot 0{,}05 .$$

Den Anteil der Depolarisation, der auf Mehrfachstreuung zurückzuführen ist, haben Compton und Hagenow[2]) experimentell zu 15 Proz. bestimmt. Im ganzen sind also 5 + 15 = 20 Proz. der Gesamtstrahlung als depolarisiert anzusehen, während 80 Proz. linear polarisiert sind.

III. Ergebnisse

Zu den Streuaufnahmen werden so harte Strahlen benutzt, daß der Streukoeffizient σ schon wesentlich größer ist als der wahre Absorptionskoeffizient τ. Da Versuche von Compton und Simon[3]) gezeigt haben, daß die Streu-, bzw. Absorptions-Elektronenzahl den betreffenden Koeffizienten proportional

1) Phys. Zeitschr., Vortrag Naturforsch. Versamml. in Düsseldorf.
2) A. H. Compton u. C. F. Hagenow, Phys. Rev. 18. S. 97. 1921.
3) A. H. Compton u. Simon, Phys. Rev. 25. S. 306. 1925.

ist, können wir schließen, daß wir im wesentlichen Streuelektronen erhalten werden. An der Röntgenröhre liegt eine Spannung von 180—150 Kilovolt; die Strahlung wird durch 2,5 mm Kupfer und 2 mm Aluminium gefiltert. Der wesentliche Anteil der übrig bleibenden Strahlung liegt nach dem Ergebnis einer Orientierungsaufnahme mit einem Seemannspektrographen zwischen 0,2 und 0,1 Å.-E. Für die weichste

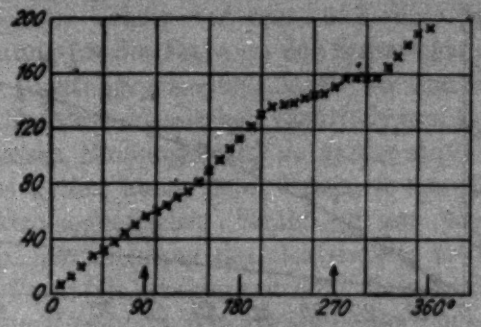


Fig. 5. Streuelektronen in Luft

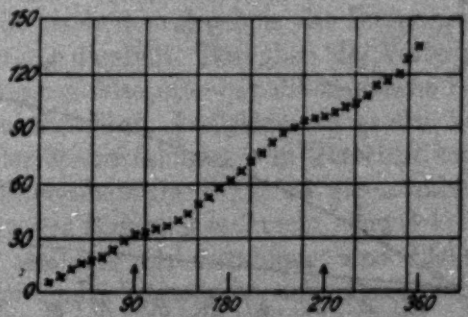


Fig. 6. Streuelektronen in Argon

im Strahlengemisch vorhandene Strahlung ist daher nach Compton und Simon σ/τ in Luft etwa gleich 10. Die wenigen Spuren, die durch Absorption entstehen, können auch durch ihre besonders große Länge leicht von den anderen unterschieden werden. Es wurden Streuaufnahmen in atmosphärischer Luft und in Argon gemacht. Das unmittelbare Ergebnis der Ausmessung ist in den Figg. 5 und 6 gegeben. Als Abszisse ist dabei jeweils der Winkel gegenüber einer festen Richtung aufgetragen, und zwar so, daß der elektrische Vektor der polari-

sierten Strahlung bei 90 und 270° liegt. Die Ordinate gibt an, wieviel Spuren mit ihrer Anfangsrichtung zwischen die betreffende Richtung und die feste Richtung hineinfallen. Z. B. gibt die Ordinate, die in Fig. 5 zur Abszisse 90° gehört, an, daß 56 Spuren innerhalb eines Winkelbereichs von 90° von der festen Richtung 0 an gerechnet, liegen. Die Emission muß nun offenbar symmetrisch zum elektrischen Vektor liegen; wir können

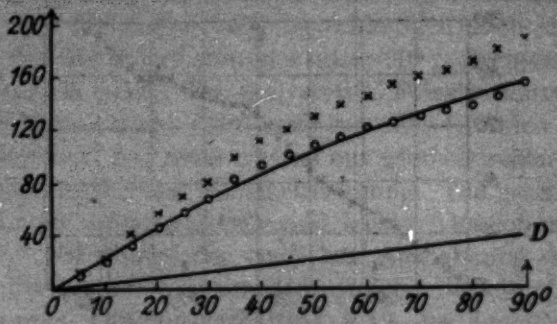


Fig. 7. Streuelektronen in Luft

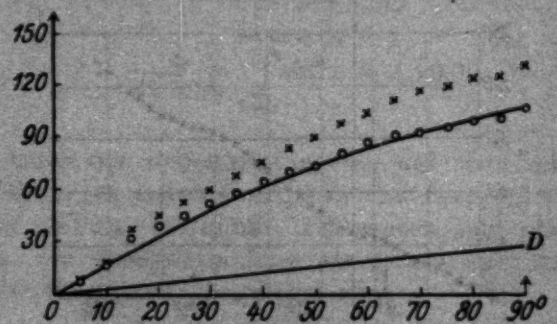


Fig. 8. Streuelektronen in Argon

demnach, um die Verteilung in bezug auf den elektrischen Vektor deutlicher zu erkennen, alles zusammen auf einen Quadranten reduzieren. Dadurch entstehen die Figg. 7 und 8, in denen der elektrische Vektor bei 90° liegt, die feste Richtung 0 also eine Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor bedeutet. (Aus dieser Figur kann die Zahl der in einzelne Winkelbereiche fallenden Spuren unmittelbar als Differenz von zwei Ordinaten abgelesen werden; in dieser Weise ist die Fig. 4 der oben zitierten kurzen Mitteilung in der Phys. Zeitschr. entstanden.) Die

Gerade D gibt den depolarisierten Teil der Strahlung (20 Proz. der Gesamtstrahlung); die reduzierten Werte (durch Kreise markiert), die durch Differenzbildung aus den ursprünglichen Werten (Kreuze) und der Geraden entstehen, geben schließlich die Verteilung bei vollständig linear polarisierter Strahlung. Die wirkliche Verteilungskurve würde man durch Differentiation der durch die reduzierten Werte gegebenen Kurve erhalten; der stärkste Anstieg der letzteren Kurve in Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor bedeutet, daß diese Richtung eine Vorzugsrichtung für die Emission der Streuelektronen darstellt.

Welche Richtungsverteilung haben wir nun theoretisch zu erwarten? Nach der klassischen Elektrodynamik wirkt auf ein Elektron, dessen Bindungskräfte so gering sind, daß es praktisch als frei gelten kann, beim Passieren einer linear polarisierten elektromagnetischen Strahlung nur eine elektrische Kraft $e \cdot \mathfrak{E}$ in der Richtung des elektrischen Vektors und eine magnetische Kraft (als Strahlungsdruck), die in die Strahlrichtung weist. Demnach kann die rein klassische Berechnung des Comptoneffekts überhaupt keine Bewegung der Streuelektronen in einer Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor liefern — in der Richtung, die nach dem Ergebnis des Experiments sogar eine Vorzugsrichtung darstellt. Bezüglich der Verteilung der Streuelektronen versagt also offenbar die klassische Rechnung[1]); sie gibt dagegen Aufschluß, wenigstens in großen Zügen, über die Verteilung der Streustrahlung — in Übereinstimmung mit dem bekannten Experiment Barklas: die Streustrahlung besitzt ein Maximum in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor. Wenn wir also der Streustrahlung eine Elektronenemission zuordnen, die mit Streustrahl und Primärstrahlrichtung in derselben Ebene liegt — d. h., wenn wir für den elementaren Streuprozeß die Gültigkeit des Impulserhaltungssatzes fordern, dann erhalten wir auch für die Elektronenemission ein Maximum in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor — in Übereinstimmung mit unserem experimentellen Ergebnis. In sehr

1) Vgl. G. Beck, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 144. 1926. Es sei hier jedoch darauf hingewiesen, daß O. Halpern (Zeitschr. f. Phys. 38. S. 149. 1926), die Vermutung ausgesprochen hat, daß die Einarbeitung der „Strahlungsreaktion" in die klassische Theorie des Comptoneffekts wahrscheinlich doch eine Kraftkomponente in der Richtung des magnetischen Vektors liefern würde.

anschaulicher Weise wirkt der Impulserhaltungssatz in der extremen Lichtquantentheorie, die den elementaren Streuprozeß bekanntlich einfach als Stoßvorgang beschreibt; dadurch wird jedem gestreuten $h \cdot \nu$-Quantum ein Elektron zugeordnet, das mit $h \cdot \nu$-Quantum und einfallender Strahlrichtung in einer Ebene liegt. Aber auch die neuere Quantenmechanik scheint nach Ansätzen von Dirac[1]) den Impulserhaltungssatz für den Elementarprozeß zu liefern. Welche Richtungsverteilung in bezug auf den elektrischen Vektor haben wir

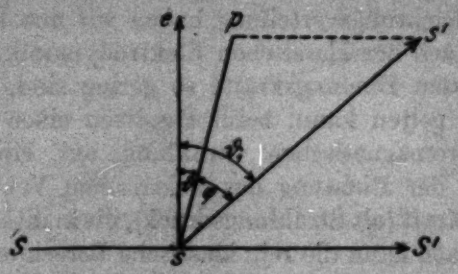


Fig. 9

nun bei Gültigkeit des Impulserhaltungssatzes für unsere Versuchsbedingungen zu erwarten, bei denen alle Anfangsrichtungen auf die Ebene senkrecht zur Strahlrichtung projiziert werden? Offenbar eine Verteilung, die durch die gesamte Streustrahlungsintensität bestimmt ist, wenn wir diese auf die Ebene senkrecht zur Strahlrichtung projizieren. Es sei in der Fig. 9 $S\,S'$ die Strahlrichtung, $s\,s'$ irgendeine Streustrahlrichtung $s\,p$ die Projektion dieser Richtung auf die Ebene senkrecht zur Primärstrahlrichtung und $s\,e$ der elektrische Vektor. Dann ist

$$\cos \vartheta_1 = \cos \vartheta \cdot \cos \varphi .$$

Wäre überhaupt nur Streustrahlung in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung vorhanden, d. h. wäre φ stets gleich 0, dann wäre die Intensitätsverteilung der Strahlung nach der klassischen Elektrodynamik, und daraus auch die Richtungsverteilung der Streuelektronen nach der Lichtquantenvorstellung, gegeben durch

$$J_\vartheta = J_0 \cdot \sin^2 \vartheta .$$

1) P. Dirac, Proc. Roy. Soc. 111, S. 405, 1926.

Nun messen wir aber unter irgendeinem Winkel ϑ auch alle jene Elektronen mit, die einer Streustrahlrichtung

$$(\vartheta;\ \varphi = -\pi/2 \text{ bis } +\pi/2)$$

entsprechen. Wenn also

$$J_{\vartheta_1} = J_0 \cdot \sin^2 \vartheta_1 = J_0 (1 - \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi)$$

ist, dann haben wir über alle Werte von φ von $-\pi/2$ bis $+\pi/2$ zu integrieren:

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} J_0 (1 - \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi)\, d\varphi .$$

Nun ist

$$\int \cos^2 \varphi\, d\varphi = \varphi/2 + 1/4 \cdot \sin 2\varphi ,$$

daher wird das Integral:

$$J_0 (\pi - \cos^2 \vartheta \cdot \pi/2) = J_0 \cdot \pi/2 (1 + \sin^2 \vartheta) .$$

Dieses Resultat gilt also für die klassische Intensitätsverteilung; die wirkliche Streustrahlungsintensität weicht nun bekanntlich von der klassischen in dem Sinne ab, daß die Streustrahlung nach vorwärts intensiver ist als nach rückwärts; der einfachste Weg, dieser Tatsache Rechnung zu tragen, ist wohl der von Debye vorgeschlagene.[1]) Nach der korrespondenzmäßigen Betrachtung Debyes wäre die Verkleinerung der Streustrahlungsintensität nach rückwärts durch die Verminderung der $h \cdot \nu$-Energie verursacht, während die *Zahl* der $h \cdot \nu$-Quanten durch die klassische Rechnung gegeben wäre. (Für die Intensität der Streustrahlung folgt daraus, wie leicht ersichtlich, $J_{\text{Quant.-th.}} = J_{\text{Klass.}} \cdot \frac{\nu}{\nu_0}$, wenn ν die gestreute Frequenz und ν_0 die Primärfrequenz bedeuten.) Nach der Debyeschen Intensitätsverteilung soll also unsere oben abgeleitete Gleichung für J_ϑ in der Tat die gemessene Richtungsverteilung wiedergeben, d. h. es soll sein

$$n_\vartheta = n_0 (1 + \sin^2 \vartheta) ,$$

oder, wenn wir statt ϑ den in Fig. 7 und 8 benutzten Winkel $\Theta = \pi/2 - \vartheta$ einführen:

$$n_\Theta = n_0 (1 + \cos^2 \Theta) .$$

1) P. Debye, Phys. Zeitschr. 24, S. 165. 1923.

Um nun dieses Ergebnis mit dem experimentellen Resultat in Fig. 7 und 8 vergleichen zu können, haben wir

$$\int_{\Theta=0}^{\Theta=\Theta} n_\Theta \, d\Theta$$

zu bilden und erhalten:

$$n_0 \, (3/2\,\Theta + 1/4 \sin 2\Theta) \, .$$

Die durch diesen Ausdruck dargestellte Kurve (ausgezogen) ist in die Figg. 7 und 8 eingetragen; sie gibt die Beobachtungen recht befriedigend wieder. Nun scheint freilich eine neuere von Dirac vorgeschlagene Formel

$$J_{\text{Quant.}} = J_{\text{Klass.}} \cdot \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^3$$

den Beobachtungen über die Streustrahlenintensität noch besser gerecht zu werden als die oben benutzte Debyesche; die Unterschiede zwischen den beiden Formeln in dem hier benutzten Wellenlängenbereich sind aber noch relativ klein, so daß wir uns eine nähere Diskussion sparen können.

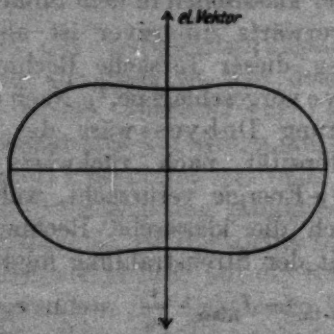


Fig. 10. Azimutale Richtungsverteilung der Streuelektronen

Zur anschaulichen Darstellung der gefundenen Richtungsverteilung ist in Fig. 10 noch die wirkliche Verteilungskurve gezeichnet unter der Annahme, daß die obige Formel die Beobachtungen richtig darstellt. In dieser Figur gibt also der radius vector nach irgendeinem Kurvenpunkt direkt die Häufigkeit der Elektronenemission in der betreffenden Richtung.

Schließlich sollen die Ergebnisse von Aufnahmen mit Fluoreszenzstrahlung, also unpolarisierter Strahlung besprochen

werden, die in gewisser Hinsicht als Kontrollversuche dienten. Die Aufnahmen wurden in der Weise gewonnen, daß bei im übrigen völlig unveränderter Apparatur der Streukörper (Paraffinblock) mit einem dünnen Silberblech bedeckt wurde. Bei einem solchen „Streukörper" überwiegt bekanntlich die unpolarisierte Fluoreszenzstrahlung bei weitem die gewöhnliche Streustrahlung. Als Füllung der Expansionskammer wurde zu diesen Versuchen Argongas gewählt; beobachtet und ausgemessen wurden die Photoelektronen der Fluoreszenzstrahlung. Dabei machte sich übrigens der von Auger[1]) näher untersuchte „zusammengesetzte Photoeffekt" dadurch bemerkbar, daß sehr häufig der Anfang der Spur eine Verdickung trug.

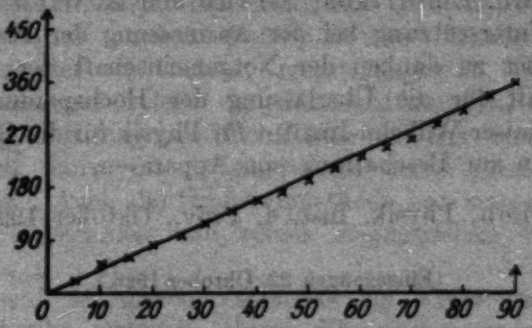


Fig. 11. Fluoreszenzstrahlung

Die Spuren zeigten, wie C. T. R. Wilson das schon für entsprechende Aufnahmen in atmosphärischer Luft festgestellt hatte, praktisch alle annähernd gleiche Länge (etwa 9—11 mm).

Die Ausmessung der Anfangsrichtungen ergab das in Fig. 11 dargestellte Resultat. Die durch die Figur gelegte gerade Linie zeigt gleichmäßige Verteilung der Anfangsrichtungen an, wie wir sie für unpolarisierte Strahlung zu erwarten hatten. Der Versuch bestätigt also, daß die Fluoreszenzstrahlung unpolarisiert ist und gibt umgekehrt eine Kontrolle dafür ab, daß die Ausmessung der Anfangsrichtungen nicht durch geometrische oder optische Fehlerquellen der Apparatur gefälscht wird.

---

1) P. Auger, Journ. d. Phys. et le Rad. VI, S. 205, 1925.

Zusammenfassung

Die Comptonschen Streuelektronen polarisierter Röntgenstrahlen werden mit der Wilsonschen Nebelkammermethode photographiert. Dabei wird festgestellt, daß die Emission dieser Elektronen ein Maximum aufweist in der Richtung senkrecht zum elektrischen Vektor der Strahlung. Dieses Resultat fordert für den Comptonschen Elementarprozeß die Gültigkeit des Impulserhaltungssatzes, während die klassische Theorie des Comptoneffektes offenbar keine Erklärung zu geben vermag.

Die Elektronenemission der Fluoreszenzstrahlung von Silber zeigt unter den gleichen Versuchsbedingungen gleichmäßige Richtungsverteilung.

Den Hrn. Embirikos, Straub und K. Wien danke ich für ihre Unterstützung bei der Ausmessung der Platten; wir haben ferner zu danken der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Überlassung der Hochspannungsanlage und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik für die Gewährung von Mitteln zur Beschaffung von Apparaten.

München, Physik. Inst. d. Univ., Oktober 1926.

(Eingegangen 22. Oktober 1926.)

14. *Suszeptibilität der Gase, Curiesches Gesetz und Diamagnetismus der Flammengase;* *von W. Gerlach und E. Lehrer*

1. Es gibt eine Reihe von Methoden, um die paramagnetische oder diamagnetische Suszeptibilität von Gasen zu messen und zu demonstrieren. Eine Gruppe solcher Versuche besteht darin, die Ablenkung eines Gasstrahles, z. B. eines paramagnetischen Gases in einem diamagnetischen Gase, im inhomogenen Felde sichtbar zu machen. James Dewar[1]) benutzt zur Sichtbarmachung des Gasstrahles Veränderungen in einer dünnen Seifenlamelle, auf welche der Gasstrahl auftrifft. Unter der Einwirkung des magnetischen Feldes auf den Gasstrahl verlagert sich dann die Ausgangsstelle der Veränderung der Seifenblase. Auch die Schlierenmethode hat man zum Nachweis des Gasstrahles und seiner magnetischen Verlagerung verwendet.

Während bei diesen Versuchen die Kraft zur Wirkung kommt, welche zwischen einem dia- und paramagnetischen Gase im inhomogenen Felde auftritt, wird mit den im folgenden beschriebenen Versuchen die Kraft gemessen, welche zwischen zwei Volumteilen desselben Gases im inhomogenen Magnetfeld besteht, wenn diese sich auf verschiedener Temperatur befinden. Diese Kraft ist bei paramagnetischen Gasen groß wegen der zweifachen Abhängigkeit von der Temperatur, indem Temperaturerhöhung einmal die Dichte herabsetzt, dann aber auch gemäß dem Curieschen Gesetz die spezifische Suszeptibilität umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist. Bei diamagnetischen Gasen fällt die letztere Temperaturabhängigkeit weg. Da zudem ihre Suszeptibilität sehr klein ist, wird auch der Effekt nur *sehr* klein.[2])

1) J. Dewar, Proceed. Roy. Inst. 24. part. I.

2) Bez. der absoluten Messung dieser Kraft s. E. Lehrer, Ann. d. Phys. 81. S. 229. 1926.

2. M. Faraday hat mannigfach variierte Methoden angegeben, um die Kraftwirkung im inhomogenen Magnetfeld auf einen Gasstrahl höherer Temperatur im umgebenden Gase niederer Temperatur zu messen, die auf dem Nachweis der Verlagerung des warmen Gasstroms bzw. der Verschiebung des Temperaturgradienten beruhen.[1]) Hierzu soll zunächst eine einfache Anordnung beschrieben werden, mit welcher also das Curiesche Gesetz demonstriert werden kann. Sie beruht darauf, daß ein warmer Luftstrahl in einem inhomogenen Magnetfelde aufsteigend, in Richtung der Inhomogenität abgelenkt wird. Die Verlagerung des warmen Luftstrahles wird mit einem Differentialthermoelement nachgewiesen.

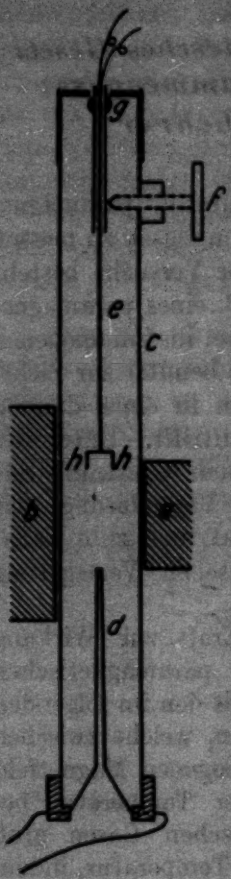


Fig. 1

3. Fig. 1 zeigt den Längsschnitt der Apparatur. Zwischen dem Schneidepol *a* und dem Plattenpol *b* eines kleinen Elektromagneten befindet sich das Glasrohr *c* von 2 cm Weite und 30 cm Länge. Glasrohr und Schneide stehen vertikal. In dem unteren Ende des unten offenen Glasrohres ist ein $\wedge$-förmiges Platinheizband *d* von 5 cm Länge so befestigt, daß die Spitze zentrisch zu liegen kommt. Von oben ist ein dünnes Glasröhrchen *e* gleichfalls zentrisch eingeführt, das mittels der Schraube *f* gegen die Vertikale geneigt werden kann. Durch dieses ist ein Differentialthermoelement aus Kupfer–Konstantan geführt, dessen Lötstellen in einem Abstand von 0,5 cm frei im Gase hängen. Sie liegen mit der Spitze des Heizblechs und dem Schneidepol des Magneten in einer Ebene.

1) Exp. Res. 1848 S. 71ff. in Band 140 von Ostwalds Klassikern. Faraday war das Curiesche Gesetz noch nicht bekannt; er unterschied auch noch nicht zwischen diamagnetischen und paramagnetischen Gasen. Vgl. Abs. 7 dieser Mitteilung. Tatsächlich hat Faraday stets nur den Effekt paramagnetischer Gase beobachtet, also das Curiesche Gesetz, während er stets von Diamagnetismus spricht.

4. Wird das Heizband auf etwa 800° gebracht, so steigt von ihm ein vertikaler Luftstrom auf, welcher nach einigen Minuten stationär ist. Durch Neigen des Thermoelements ist leicht zu erreichen, daß beide Lötstellen in Gegenden gleicher Temperatur liegen, das Thermoelementgalvanometer also auf Null steht (Empfindlichkeit des Instruments 10^{-3} bis 10^{-4} Amp. pro Skt.). Erregt man jetzt den Magneten, so schlägt das Galvanometer *sofort* aus; denn jetzt wird der warme Luftstrom in Richtung der Inhomogenität, deren größter Wert in der genannten Schneidenebene liegt, abgelenkt. Es bildet sich sofort eine stationäre Lage des abgelenkten Stromes aus. Richtung und Größe der magnetischen Ablenkung, die unabhängig von der Feldrichtung ist, erhält man durch Messung der zur Wiedererreichung des Galvanometernullpunktes erforderlichen Verschiebung des Thermoelements mit der Schraube *f*.[1]) Dieser Versuch eignet sich wegen seiner großen Sicherheit und äußerst einfachen Herstellbarkeit sehr als Vorlesungsversuch.

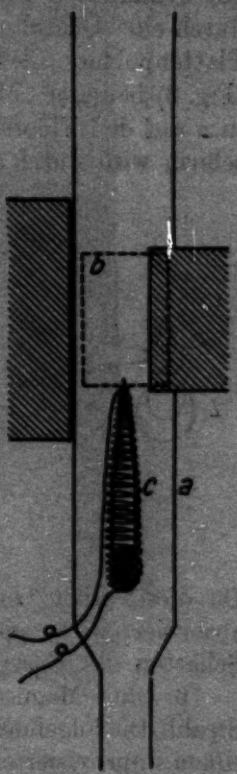


Fig. 2

5. Die zweite Methode beruht auf der Beobachtung der Ablenkung des Gasstrahles selbst auf seiner ganzen Länge. Der warme Gasstrom wird sichtbar gemacht dadurch, daß man ihm etwas Quecksilberdampf zumischt und die Absorption der Quecksilberresonanzstrahlung durch den mit Quecksilber vermischten warmen Gasstrom beobachtet. Zur Erzeugung dieses Gasstromes dient der einfache in Fig. 2 gezeichnete Apparat. *c* ist ein in eine feine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen, mit Heizdraht umwickelt. Es ist in einem Glas- oder Metallrohr *a* angebracht, welches bei *b* vorn und hinten je eine Öffnung hat, die mit Quarzplatten verschlossen sind. Das Rohr sitzt vertikal

1) In der Vorlesung wird diese Größe in der Projektion gemessen.

zwischen Schneide- und Plattenpol eines Magneten. Zur Beobachtung des Gasstromes dient die Anordnung, die in Fig. 3 skizziert ist (Längsschnitt). Über einer Quecksilberdampflampe L von Heraeus, welche in einem Gefäß mit Wasser brennt, befindet sich ein kleines Quarzkölbchen R von einigen Kubikzentimeter Inhalt, das einige Tropfen Quecksilber enthält und gut evakuiert ist. Das Licht dieser Resonanzlampe beleuchtet durch eine Quarzlinse den Raum zwischen dem Schneiden- und Plattenpol des Elektromagneten, in welchem sich das Rohr a (Fig. 3) befindet. Mit einer zweiten Quarzlinse wird der Strahl in a auf den Fluoreszenzschirm s abgebildet. Der Fluoreszenzschirm wird durch das Resonanzlicht zum Leuchten angeregt.

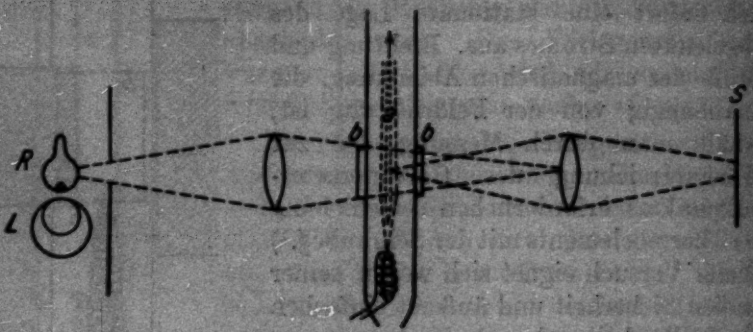


Fig. 3

Da dieses aber von dem Quecksilber enthaltenden Gasstrahl absorbiert wird, zeichnet sich auf dem Leuchtschirm scharf der Schatten des Gasstrahles ab.

6. Ohne Magnetfeld beobachtet man einen ruhig stehenden Strahl. Die folgenden Figuren sind Photographien des Strahles mit einem improvisierten photographischen Apparat mit Quarzlinse.

Fig. 4a ist ein Luftstrahl.

Fig. 4b derselbe Strahl unter Wirkung eines inhomogenen Feldes. Die Feldstärke war etwa 3000 Gauß, die Inhomogenität etwa 2000 Gauß pro Zentimeter. Man erkennt auf der einen Seite den Schatten der scharfen Schneide und sieht die Ablenkung des Strahles von der Schneide weg.

Fig. 5a zeigt einen Sauerstoffstrahl ohne Magnetfeld.

Fig. 5b denselben Strahl in einem schwachen Felde.

Fig. 5c in starkem Feld und entsprechend größerer Inhomogenität.

Die Durchführung einer — wegen der schwer zu erfassenden Strömungsverhältnisse[1]) nur ungefähren — Berechnung führt zu der richtigen Größenordnung der Suszeptibilität bzw. zum Nachweis des Curieschen Gesetzes.

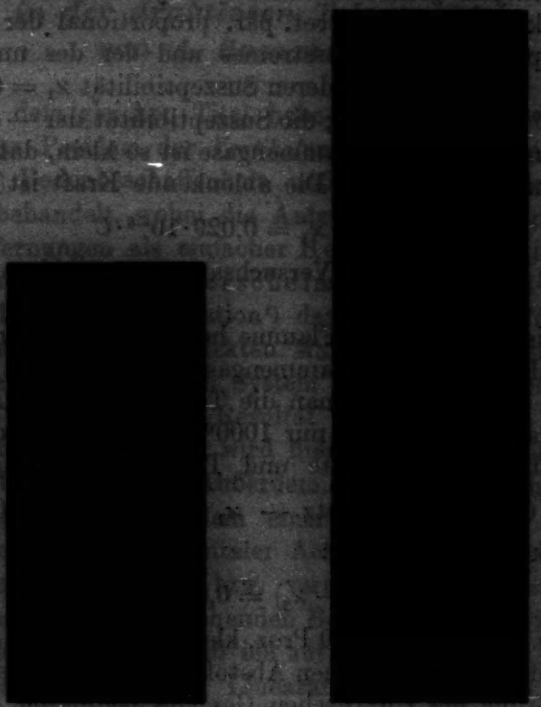


Fig. 4 Fig 5

Es sei noch bemerkt, daß auch dieser zweite Versuch sich als Vorlesungsversuch eignet, da es leicht gelingt, ihn bei einer Größe des Fluoreszenzbildes von etwa 5 cm Durchmesser auch in einem großen Hörsaal zu demonstrieren.[2])

7. Es seien noch einige Worte über den bekannten, in allen Lehrbüchern zu findenden Vorlesungsversuch von M. Faraday

1) Hierzu führt man einen Gasstrom gemessener Geschwindigkeit von unten nach oben durch ein Rohr, der sich an dem etwa 300° warmen Heizdraht des Hg-Gefäßes c erwärmt.

2) Es wird versucht, diese Methode auch zur experimentellen Behandlung anderer Strömungsvorgänge in Gasen zu verwenden.

über den „Diamagnetismus der Flammengase" gesagt. Es wird die Ablenkung einer Flamme im inhomogenen Magnetfeld in Richtung der Inhomogenität beobachtet. Man kann leicht zeigen, daß aus *diesem Versuch nicht auf den Diamagnetismus der Flammengase geschlossen werden darf.* Die auf einen Gasstrom wirkende Kraft ist cet. par. proportional der Differenz der Suszeptibilität des Gasstromes und der des umgebenden Mediums. Dieses sei Luft, deren Suszeptibilität $\varkappa_1 = 0{,}029 \cdot 10^{-6}$ ist (für 20° C und 760 mm); die Suszeptibilität der — diamagnetisch angenommenen — Flammengase ist so klein, daß sie gegen $\varkappa_1$ zu vernachlässigen ist. Die ablenkende Kraft ist also:

$$K_1 = C \cdot \varkappa_1 = 0{,}029 \cdot 10^{-6} \cdot C$$

C ist eine von Feld und Versuchsanordnung abhängige Konstante.

Nun ist aber um die Flamme herum die Luft erwärmt, es strömen also nicht nur Flammengase, sondern auch erwärmte Luft nach oben. Nimmt man die Temperatur der Luftschicht um die Flamme herum zu nur 1000° abs. an, so ist deren Suszeptibilität λ wegen Dichte und Temperaturabhängigkeit — nach dem Curieschen Gesetz — $\varkappa_2 = \varkappa_1 \frac{T_1^2}{T_2^2} = 0{,}0025 \cdot 10^{-6}$, die ablenkende Kraft also:

$$K_2 = C\,(\varkappa_1 - \varkappa_2) = 0{,}026_5 \cdot 10^{-6} \cdot C\,.$$

K_2 ist also nur kaum 10 Proz. kleiner als K_1, d. h. man kann zwischen der diamagnetischen Abstoßung der Flammengase und der auf Grund des Curieschen Gesetzes bedingten Abstoßung der erhitzten Luft in und um die Flamme nicht unterscheiden. Wieweit die beiden Effekte bei dem gewöhnlichen Flammenversuch vermischt sind, hängt von den bei ihrer Unübersichtlichkeit nicht zu definierenden Versuchsbedingungen ab.

Zusammenfassung

1. Es werden zwei einfache Versuche zum Nachweis des Curieschen Gesetzes der paramagnetischen Gase beschrieben.

2. Der bekannte Versuch zum Nachweis des „Diamagnetismus der Flammengase" ist nicht eindeutig.

Tübingen, Physikalisches Institut, im Oktober 1926.

(Eingegangen am 27. Oktober 1926)

15. *Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie;* von *A. Sommerfeld*

Unter dem gleichen Titel habe ich im 28. Bande dieser Annalen das Problem der *Vertikal*antenne bei beliebiger (aber homogener) Bodenbeschaffenheit und bei ebener Begrenzung der Erde behandelt, wobei die Antenne für ihre Wirkung auf große Entfernungen als einfacher Hertzscher Dipol idealisiert werden durfte. H. v. Hoerschelmann untersuchte sodann in seiner Münchner Dissertation[1]) das Problem der *Horizontal*antenne, genauer der geknickten Marconiantenne, bei der das wesentliche der aus einem System langer Kabel bestehende horizontale Ast ist. Das Resultat beider Arbeiten (im folgenden mit a. a. O. zitiert) wird hier systematisch zusammengefaßt und vereinfacht. Außerdem möchte ich zeigen, daß das sozusagen duale Problem einer „magnetischen Antenne" von vertikaler bzw. horizontaler Achse, d. h. einer Rahmenantenne von horizontaler bzw. vertikaler Ebene der Wickelungen, einer ganz entsprechenden Behandlung fähig ist, wobei ich hervorheben möchte, daß ich auf die Möglichkeit, Rahmenantennen als magnetische Linearantennen aufzufassen, von Hrn. H. Barkhausen bei gemeinsamen Arbeiten während des Krieges hingewiesen worden bin. Natürlich ließe sich die Rahmenantenne, entsprechend den vier Seiten des Rahmens, auch durch vier in der Ebene des Rahmens gelegene und der Phase nach verschobene elektrische Dipole darstellen; doch würde diese Darstellung mathematisch weniger einfach werden und die Analogie zur elektrischen Antenne nicht zum deutlichen Ausdruck bringen.

Während das Hauptinteresse der Theorie der drahtlosen Telegraphie bisher naturgemäß auf den Sender und Empfänger selbst gerichtet war (Resonanzverhältnisse im primären und sekundären Kreis, Wirkungsweise der Löschfunken oder der

1) Vgl. auch Jahrbuch d. drahtl. Tel. 5, S. 14 und 188, 1912.

Elektronenröhren), nehmen gegenwärtig die Vorgänge zwischen Sender und Empfänger, also die eigentlichen Ausbreitungsvorgänge ein besonderes Interesse in Anspruch. Im Vordergrunde steht hier bekanntlich die Frage nach der Wirkung der Atmosphäre und ihrer Schichtung. Diese Frage liegt allerdings außerhalb des Programms der gegenwärtigen Arbeit, hängt aber insofern mit ihr zusammen, als zu ihrer Entscheidung der Einfluß der Erde genau beurteilt und durch übersichtliche Formeln dargestellt werden muß. Ich hoffe, daß in dieser Hinsicht die gegenwärtige Arbeit bessere Dienste leisten wird als die früheren noch recht schwerfälligen Darstellungen. Eine ausführlichere Bearbeitung des Gegenstandes findet man auch in der neuen Auflage des Lehrbuchs von Riemann-Weber, Kap. 16 (unter der Presse).

Zur mathematischen Formulierung sei folgendes vorausgeschickt: Das elektromagnetische Feld $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ kann sowohl bei der elektrischen wie bei der magnetischen Antenne abgeleitet werden aus einem „Hertzschen Vektor“ Π, dessen rechtwinklige Komponenten bei rein harmonischer Zeitabhängigkeit[1]) von der Kreisfrequenz ω der Differentialgleichung genügen:

$$(1)\qquad \Delta\Pi + k^2\Pi = 0 \qquad \begin{cases} k^2 = k_0^2 = \dfrac{\omega^2}{c^2} & \text{in Luft, } z > 0, \\ k^2 = \dfrac{\varepsilon\omega^2 + i\sigma\omega}{c^2} & \text{in Erde, } z < 0. \end{cases}$$

ε und σ bedeuten die Dielektrizitätskonstante und die (elektrostatisch gemessene) Leitfähigkeit des Erdbodens, c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Die Permeabilität des Bodens haben wir gleich 1 gesetzt. Aus Π berechnet sich das Feld nach den Formeln

$$(2)\qquad \begin{cases} \text{im elektrischen Falle} & \text{im magnetischen Falle} \\ \mathfrak{H} = \dfrac{-i\omega}{c} k^2 \operatorname{rot}\Pi & \mathfrak{E} = \dfrac{i\omega}{c} \operatorname{rot}\Pi \\ \mathfrak{E} = k^2\Pi + \operatorname{grad}\operatorname{div}\Pi & \mathfrak{H} = k^2\Pi + \operatorname{grad}\operatorname{div}\Pi \end{cases}$$

1) Diese denken wir uns durch den Faktor $e^{-i\omega t}$ gegeben, der allen unseren Formeln hinzuzufügen ist und der ebenso wie das Zeichen des reellen Teils vor den komplexen Feldgrößen nicht hingeschrieben wird. Statt durch $e^{-i\omega t}$ könnten wir den Zeitfaktor natürlich ebensogut durch $e^{+i\omega t}$ darstellen; doch würden dann an anderer Stelle (z. B. in der Formel für den Hertzschen Dipol) Minuszeichen auftreten, die unbequem sind.

Die primäre Erregung Π_{prim} werde als einfacher Dipol im Nullpunkt des Koordinatensystems angesetzt; der Abstand vom Dipol sei R, wobei $R^2 = r^2 + z^2$:

$$(3)\quad \Pi_{\text{prim}} = \frac{e^{i k_0 R}}{R} = \int_0^\infty \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}} J(\lambda r)\, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z} \ldots z > 0.$$

Der Index 0 bei der „Wellenzahl" k_0 deutet darauf hin, daß wir die primäre Erregung nur im Luftraum annehmen, für den Erdboden also $\Pi_{\text{prim}} = 0$ setzen.

Wie a. a. O. näher ausgeführt wird, ist die hier gegebene Integraldarstellung der primären Erregung ($J = J_0 =$ Besselsche Funktion vom Index 0) für die Lösung unseres Problems besonders geeignet. Das Produkt $J(\lambda r) e^{-\sqrt{\lambda^2 - k^2} z}$ ist die einfachste Partikularlösung unserer Differentialgleichung (1), der „Wellengleichung", in Polarkoordinaten r, φ, z. Allgemeinere Partikularlösungen ähnlicher Art werden uns in § 3 begegnen. Der Beweis der Formel (3) darf hier unter Hinweis auf die frühere Arbeit übergegangen werden. Wie H. Weyl[1]) ausführt, läßt sich die Integraldarstellung (3) auffassen als ein Bündel ebener Wellen.

Die zur primären hinzukommende sekundäre Erregung Π_{sec}, welche von dem Einfluß des Erdbodens herrührt, setzen wir in derselben Form an, wie die primäre Erregung, aber mit je einer verfügbaren Funktion $f_0(\lambda)$ für Luft und $f(\lambda)$ für Erde und aus Konvergenzgründen mit umgekehrtem Vorzeichen von z für $z \lessgtr 0$:

$$(4)\quad \Pi_{\text{sec}} = \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}} f_0(\lambda) J(\lambda r)\, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z} \ldots z > 0 \\ \displaystyle\int_0^\infty \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k^2}} f(\lambda) J(\lambda r)\, e^{+\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z} \ldots z < 0. \end{cases}$$

Die gesamte Erregung ist dann

$$(5)\quad \begin{cases} \Pi_0 = \Pi_{\text{prim}} + \Pi_{\text{sec}} \ldots z > 0, \\ \Pi = \Pi_{\text{sec}} \ldots z < 0. \end{cases}$$

1) H. Weyl, Ann. d. Phys. 60. S. 481. 1919.

§ 1. Elektrische und magnetische Vertikalantenne.

Obwohl die magnetische Vertikalantenne kein praktisches Interesse hat, behandeln wir sie hier gleichzeitig mit der elektrischen, um die Dualität beider Fälle zu veranschaulichen. Wir setzen $\Pi = \Pi_z$ und haben nach den Gleichungen (2)

(6)
$$\begin{cases} \text{im elektrischen Falle} & \text{im magnetischen Falle} \\ \mathfrak{H}_x = \frac{-ic}{\omega} k^2 \frac{\partial \Pi}{\partial y}, \quad \mathfrak{H}_y = \frac{+ic}{\omega} k^2 \frac{\partial \Pi}{\partial x} & \mathfrak{E}_x = \frac{i\omega}{c} \frac{\partial \Pi}{\partial y}, \quad \mathfrak{E}_y = \frac{-i\omega}{c} \frac{\partial \Pi}{\partial x} \\ \mathfrak{E}_x = \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x \partial z}, \quad \mathfrak{E}_y = \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y \partial z} & \mathfrak{H}_x = \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x \partial z}, \quad \mathfrak{H}_y = \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y \partial z} \\ \mathfrak{H}_z = 0, \quad \mathfrak{E}_z = k^2 \Pi + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z^2} & \mathfrak{E}_z = 0, \quad \mathfrak{H}_z = k^2 \Pi + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z^2}. \end{cases}$$

Die Grenzbedingungen für $z = 0$ (Erdoberfläche) verlangen die Stetigkeit der tangentialen Komponente von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$. Dies liefert, wenn wir den Wert von Π in Luft durch den Index 0 auszeichnen und, was erlaubt ist, bezüglich x und y integrieren:

(7)
$$\begin{cases} k_0^2 \Pi_0 - k^2 \Pi & \Pi_0 = \Pi \\ \frac{\partial \Pi_0}{\partial z} = \frac{\partial \Pi}{\partial z} & \frac{\partial \Pi_0}{\partial z} = \frac{\partial \Pi}{\partial z}. \end{cases}$$

Die Bedingungen (7) verlangen nun, wenn man beachtet, daß $\partial \Pi_{\text{prim}} / \partial z$ für $z = 0$ verschwindet, wegen (3), (4) und (5)

$$\begin{array}{l|l} k_0^2 (1 + f_0) = k^2 f \sqrt{\frac{\lambda^2 - k_0^2}{\lambda^2 - k^2}} & 1 + f_0 = f \sqrt{\frac{\lambda^2 - k_0^2}{\lambda^2 - k^2}} \\ f_0 + f = 0: & f_0 + f = 0 \end{array}$$

(8)
$$\begin{cases} f_0 = -\frac{k_0^2 \sqrt{\lambda^2 - k^2}}{N} & f_0 = -\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2}}{N'} \\ f = +\frac{k_0^2 \sqrt{\lambda^2 - k^2}}{N} & f = +\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2}}{N'} \\ N = k_0^2 \sqrt{\lambda^2 - k^2} + k^2 \sqrt{\lambda^2 - k_0^2} & N' = \sqrt{\lambda^2 - k_0^2} + \sqrt{\lambda^2 - k^2}. \end{cases}$$

Setzen wir in (5) ein, so ziehen sich die Ausdrücke für Π_{prim} und Π_{sec} zusammen und man erhält:

(9)
$$\begin{cases} \Pi_0 = \int \frac{k^2 \lambda \, d\lambda}{N} J(\lambda r) \, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2} z} & \Pi_0 = \int \frac{\lambda \, d\lambda}{N'} J(\lambda r) \, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2} z} \\ \Pi = \int \frac{k_0^2 \lambda \, d\lambda}{N} J(\lambda r) \, e^{+\sqrt{\lambda^2 - k^2} z} & \Pi = \int \frac{\lambda \, d\lambda}{N'} J(\lambda r) \, e^{+\sqrt{\lambda^2 - k^2} z}. \end{cases}$$

Dieses die Lösung unserer beiden Probleme in geschlossener und strenger Form. Zur Kontrolle betrachten wir zwei Sonderfälle:

a) $k = k_0$, homogenes Medium. Aus beiden Lösungen (9) entsteht $^1/_2\, \Pi_{\text{prim}}$, da

$$\frac{k^2}{N} = \frac{k_0^2}{N} = \frac{1}{2}\,\frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}} \qquad \frac{1}{N'} = \frac{1}{2}\,\frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}}.$$

Die primäre Erregung, die wir zunächst nur in Luft voraussetzten, halbiert sich sozusagen, wenn wir sie auf Luft und Erde verteilen und die Materialunterschiede verschwinden lassen.

b) $k = \infty$, vollkommen leitende Erde. Aus der elektrischen Lösung (9) wird jetzt $\Pi_0 = \Pi_{\text{prim}}$ $\Pi = 0$, da

$$\frac{k^2}{N} = \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}}, \qquad \frac{k_0^2}{N} = 0.$$

Daß die Amplitude hier doppelt so groß wird, wie im Falle a) entspricht offenbar dem Umstande, daß man die Wirkung des vollkommenen Leiters durch Spiegelung berücksichtigen kann. Dagegen geht die magnetische Lösung über in $\Pi_0 = \Pi = 0$, d. h. die Wirkung einer Rahmenantenne, deren Wickelung parallel zum und unmittelbar über einem vollkommenen Leiter gelegen ist, wird durch die Wirbelströme im Leiter vernichtet. Schon dieser Umstand zeigt, daß die Fernwirkung der magnetischen Vertikalantenne schlecht ist.

§ 2. Diskussion: Oberflächenwellen, Formeln für kleine numerische Entfernung

Zwischen den Formeln (9) im elektrischen Falle einerseits, im magnetischen andererseits besteht ein durchgreifender Unterschied. Die Gleichung $N = 0$ hat eine Wurzel $\lambda = k$, welche sich am übersichtlichsten berechnet in der Form

$$\frac{1}{k^2} = \frac{1}{k_0^2} + \frac{1}{k^2}. \tag{10}$$

Die Gleichung $N' = 0$ hat keine Wurzel. Die Wurzel (10) stellt einen *Pol des Integranden* von (9) im elektrischen Falle dar. Man kann den Integrationsweg in die komplexe Ebene der Variabeln λ deformieren und das Residuum im Pol bilden. Dadurch heben wir aus dem durch (9) dargestellten Wellenkomplex einen charakteristischen Bestandteil heraus, den wir *Oberflächenwelle* nennen. Im magnetischen Falle gibt es *keine Oberflächenwelle*. So wie k_0 und k die Wellenzahlen (d. h. die

reziproken, eventuell komplexen Wellenlängen) von „Raumwellen“ in Luft und Erde bedeuten, so bedeutet k die Wellenzahl der Oberflächenwelle. Diese hängt in symmetrischer Weise von den Materialkonstanten beider Medien ab und charakterisiert die Welle schon dadurch als einen an die Grenze beider Medien gebundenen Vorgang. Auch die Amplitudenabnahme mit der Entfernung, die Dämpfungsverhältnisse usw. charakterisieren diesen Bestandteil unserer Lösung als Oberflächenwelle. Wir wollen hierauf indessen nicht eingehen, weil diese Verhältnisse in der früheren Arbeit ausführlich dargestellt wurden. Erwähnt sei nur noch, daß es vor der Deformation des Integrationsweges nötig ist, den Weg der Integrale in (9), der ursprünglich von 0 bis ∞ zu führen war, zu ersetzen durch einen Weg von $-\infty$ bis $+\infty$, was möglich ist, wenn man von der Besselschen Funktion J übergeht zu der ersten „Hankelschen Funktion“ H, wie dies a. a. O. geschehen ist.

Dagegen wollen wir die früher für kleine „numerische Entfernung“ gegebenen Näherungsformeln jetzt etwas weiter führen, indem wir sie nicht nur für die Erdoberfläche ($z = 0$), sondern allgemein entwickeln. Unter der numerischen Entfernung verstehen wir dabei die folgende reine Zahl

$$\varrho = (k_0 - h) i r, \tag{11}$$

die sich also aus der Wellenzahldifferenz zwischen Raum- und Oberflächenwelle berechnet. Nach (10) wird im Falle $|k| \gg k_0$:

$$\varrho = \frac{k_0^2}{k^2} \frac{i k_0 r}{2}. \tag{11a}$$

Wie man hieraus sieht, kann die numerische Entfernung auch bei großer absoluter Entfernung ($k_0 r \gg 1$, d. h. $r =$ einer großen Anzahl von Wellenlängen) wegen des Faktors k_0^2/k^2 klein sein. Wir bemerken noch, daß, wenn k rein imaginär ist (das Leitungsglied in (1) also groß gegen das dielektrische Glied ist) ϱ reell wird.

Indem wir uns auf den elektrischen Fall beschränken (die magnetische Vertikalantenne wird implicite in § 4 mitbehandelt werden) und indem wir $|k| \gg k_0$ voransetzen, sehen wir im Nenner N das Glied mit k_0^2 als Korrektionsglied an neben dem Gliede mit k^2 und streichen in ersterem λ^2 gegen k^2. Wir erhalten so

(11b) $$N = k^2\left(\sqrt{\lambda^2 - k_0^2} - a\right), \qquad a = \frac{i k_0^2}{k},$$

und schreiben statt (9):

(12) $$\Pi_0 = \int_0^\infty \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2} - a} J(\lambda r)\, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z}.$$

Um den Nenner fortzuschaffen, bilden wir $\Pi_0 e^{az}$ und differenzieren nach z. Das Ergebnis läßt sich so schreiben:

$$e^{-az}\frac{\partial}{\partial z}(\Pi_0 e^{az}) = -\int \lambda\, d\lambda\, J(\lambda r)\, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z}.$$

Nach (3) ist dies identisch mit

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{R} e^{i k_0 R}\right).$$

Daher wird

$$\frac{\partial}{\partial z}(\Pi_0 e^{az}) = e^{az}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{R} e^{i k_0 R}\right).$$

Wir integrieren nach z, nennen die Integrationsvariable ζ und wählen als untere Grenze einen Wert $\Omega = \infty$, für welchen das Integral nach ζ konvergiert. So entsteht mit $R_\zeta = \sqrt{r^2 + \zeta^2}$ nach Ausführung einer partiellen Integration

(13) $$\begin{cases} \Pi_0 = \dfrac{e^{i k_0 R}}{R} - a e^{-az}\displaystyle\int_\Omega^z e^{a\zeta}\frac{e^{i k_0 R_\zeta}}{R_\zeta}\, d\zeta \\ \simeq \dfrac{e^{i k_0 R}}{R}\left(1 - a e^{-az}\displaystyle\int_\Omega^z e^{a\zeta} e^{i k_0 (R_\zeta - R)}\, d\zeta\right). \end{cases}$$

Dabei haben wir im Nenner R_ζ mit R identifiziert mit Rücksicht darauf, daß in

$$\left.\begin{aligned} R &= \sqrt{r^2 + z^2} = r + \frac{1}{2}\frac{z^2}{r} + \dots \\ R_\zeta &= \sqrt{r^2 + \zeta^2} = r + \frac{1}{2}\frac{\zeta^2}{r} + \dots \end{aligned}\right\} \quad R_\zeta - R = \frac{1}{2r}(\zeta^2 - z^2) + \dots$$

je das zweite Glied der Entwicklung wegen $r \gg z$ ein Korrektionsglied ist. Indem wir noch den angegebenen Wert von $R_\zeta - R$ in (13) eintragen, können wir auch schreiben:

(14) $$\Pi_0 = \frac{e^{i k_0 R}}{R}\left(1 - a e^{-az - \frac{i k_0 z^2}{2r}}\int_\Omega^z e^{a\zeta + \frac{i k_0 \zeta^2}{2r}}\, d\zeta\right).$$

Der Exponent von e wird nun je zu einem vollständigen Quadrat dadurch ergänzt, daß wir $\pm\varrho$ hinzufügen: Es wird nämlich wegen (11a, b)

$$(15)\qquad \begin{cases} \varrho + a\zeta + \frac{ik_0}{2r}\zeta^2 = \frac{ik_0}{2rk^2}(k_0 r + k\zeta)^2 = u^2, \\ \varrho + az + \frac{ik_0}{2r}z^2 = \frac{ik_0}{2rk^2}(k_0 r + kz)^2 = w^2. \end{cases}$$

u und w sind neue Abkürzungen. u benutzen wir weiterhin als Integrationsvariable, wobei der unteren Grenze Ω nunmehr $u = i\infty$ entsprechen wird. Dabei ist nach (15)

$$d\zeta = \sqrt{\frac{2r}{ik_0}}\,du, \qquad a\sqrt{\frac{2r}{ik_0}} = 2\sqrt{\varrho}.$$

Aus (14) wird somit

$$(16)\qquad \Pi_0 = \frac{e^{ik_0 R}}{R}\left(1 - 2\sqrt{\varrho}\,e^{-w^2}\int_{i\infty}^{w} e^{u^2}\,du\right).$$

Diese Darstellung wurde zuerst von H. Weyl in der S. 1137 zitierten Arbeit auf anderem Wege abgeleitet. Sie geht für $z = 0$, wo $w^2 = \varrho$ wird, in meine ursprünglichen Formeln a. a. O. über. Kleines ϱ (bzw. w) heißt nach (11), daß die Phasendifferenz zwischen Oberflächen und Raumwellen gering ist, daß also der Wellenkomplex als Ganzes fortschreitet. Gleichung (16) lehrt dann, daß die Erregung in diesem Falle in erster Näherung die des einfachen Dipols $e^{ik_0 R}/R$ ist. Für große numerische Entfernungen, wo Gleichung (16) ungültig wird, sondert sich der Wellenkomplex in Raum- und Oberflächenwellen und nimmt gleichzeitig in höherem Maße an Stärke ab.

Wichtige Schlüsse über das Verhalten der wellentelegraphischen Signale folgen, wie schon früher a. a. O. gezeigt, direkt aus dem Ausdruck der numerischen Entfernung, welcher eine Art *Ähnlichkeitsgesetz* der drahtlosen Telegraphie bedeutet. Alle Umstände, welche ϱ verkleinern, vergrößern die Empfangsstärke: Vergrößerung der Wellenlänge (bei homogener Atmosphäre, also ohne Heavisideschicht!), Vergrößerung der Leitfähigkeit des Bodens (Seewasser statt Süßwasser) usw.

§ 3. **Horizontale elektrische und magnetische Antenne**

Die Richtung der elektrischen Horizontalantenne sei die x-Achse, die der magnetischen die y-Achse. Wir setzen dementsprechend versuchsweise in den Gleichungen (2) $\Pi = \Pi_x$ bzw. $\Pi = \Pi_y$ und erhalten:

im elektrischen Falle	im magnetischen Falle
$\mathfrak{H}_x = 0,\ \mathfrak{H}_y = \frac{-ic}{\omega} k^2 \frac{\partial \Pi}{\partial x},$	$\mathfrak{E}_x = \frac{-i\omega}{c} \frac{\partial \Pi}{\partial x},\ \mathfrak{E}_y = 0$
$\mathfrak{E}_x = k^2 \Pi + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2},\ \mathfrak{E}_y = \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x \partial y}$	$\mathfrak{H}_x = \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x \partial y},\ \mathfrak{H}_y = k^2 \Pi + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y^2}$
$\mathfrak{H}_z = \frac{+ic}{\omega} k^2 \frac{\partial \Pi}{\partial y},\ \mathfrak{E}_z = \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x \partial z}$	$\mathfrak{E}_z = \frac{+i\omega}{c} \frac{\partial \Pi}{\partial x},\ \mathfrak{H}_z = \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y \partial z}.$

Die Grenzbedingungen verlangen die Stetigkeit von $\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$, $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$; das sind in beiden Fällen *drei* Bedingungen, während wir, wie in § 1 Gleichung (7) nur *zwei* Bedingungen zur Festlegung von Π gebrauchen können. Die drei Bedingungen sind unter sich direkt widerspruchsvoll, wie man aus der folgenden Zusammenstellung sieht. (Die Werte in Luft sind wieder durch den Index 0 hervorgehoben, die Grenzbedingungen können nach x und y integriert werden):

$k_0^2 \frac{\partial \Pi_0}{\partial x} = k^2 \frac{\partial \Pi}{\partial x}$ aus $\mathfrak{H}_y$	$\frac{\partial \Pi_0}{\partial x} = \frac{\partial \Pi}{\partial x}$ aus $\mathfrak{E}_z$
$\Pi_0 = \Pi$ aus $\mathfrak{E}_y$	$\Pi_0 = \Pi$ aus $\mathfrak{H}_z$
und daraufhin	und daraufhin
$k_0^2 = k^2$ aus $\mathfrak{E}_z$	$k_0^2 = k^2$ aus $\mathfrak{H}_y$

was gegen die Voraussetzung ist.

Wir müssen daher unseren Ansatz erweitern und annehmen, daß die horizontale Erregung Π_x bzw. Π_y mit einer vertikalen Erregung Π_z gekoppelt ist. Physikalisch bedeutet dies im elektrischen Falle, daß der Horizontalstrom in der Antenne seine Rückleitung durch Vertikalströme im Erdboden findet. Wir setzen also jetzt in die Gleichung (2) ein:

$$\Pi = (\Pi_x, \Pi_z) \quad | \quad \Pi = (\Pi_y, \Pi_z)$$

und erhalten nunmehr vier Bedingungen, also gerade so viel als zur Festlegung von je *zwei* Komponenten erforderlich sind. Wir berechnen nämlich aus (2)

$$\mathfrak{H}_x = \frac{-ic}{\omega} k^2 \frac{\partial \Pi_z}{\partial y} \qquad \mathfrak{E}_x = \frac{i\omega}{c}\left(\frac{\partial \Pi_x}{\partial y} - \frac{\partial \Pi_y}{\partial x}\right)$$

$$\mathfrak{H}_y = \frac{-ic}{\omega} k^2 \left(\frac{\partial \Pi_x}{\partial x} - \frac{\partial \Pi_z}{\partial x}\right) \qquad \mathfrak{E}_y = \frac{-i\omega}{c} \frac{\partial \Pi_z}{\partial x}$$

$$\mathfrak{E}_x = k^2 \Pi_x + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Pi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z}\right) \qquad \mathfrak{H}_x = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Pi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z}\right)$$

$$\mathfrak{E}_y = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \Pi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z}\right) \qquad \mathfrak{H}_y = k^2 \Pi_y + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \Pi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z}\right)$$

$$\mathfrak{H}_z = \frac{ic}{\omega} k^2 \frac{\partial \Pi_z}{\partial y} \qquad \mathfrak{E}_z = \frac{i\omega}{c} \frac{\partial \Pi_y}{\partial x}$$

$$\mathfrak{E}_z = k^2 \Pi_z + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Pi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z}\right) \qquad \mathfrak{H}_z = k^2 \Pi_z + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Pi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z}\right).$$

Die Grenzbedingungen verlangen im elektrischen Falle

$$k_0^2 \Pi_{x0} = k^2 \Pi_x \ldots \text{ wegen } \mathfrak{H}_x \tag{17}$$

$$k_0^2 \frac{\partial \Pi_{x0}}{\partial x} = k^2 \frac{\partial \Pi_z}{\partial z} \ldots \text{ wegen } \mathfrak{H}_y \text{ und (17)} \tag{18}$$

$$\frac{\partial \Pi_{x0}}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_{z0}}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z} \ldots \text{ wegen } \mathfrak{E}_y. \tag{19}$$

$$k_0^2 \Pi_{z0} = k^2 \Pi_z \ldots \text{ wegen } \mathfrak{E}_z \text{ und (19)} \tag{20}$$

und im magnetischen Falle

$$\Pi_{z0} = \Pi_z \ldots \text{ wegen } \mathfrak{E}_y \tag{17'}$$

$$\frac{\partial \Pi_{y0}}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_y}{\partial z} \ldots \text{ wegen } \mathfrak{E}_x \text{ und (17')} \tag{18'}$$

$$\frac{\partial \Pi_{y0}}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_{z0}}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z} \ldots \text{ wegen } \mathfrak{H}_z \tag{19'}$$

$$k_0^2 \Pi_{y0} = k^2 \Pi_y \ldots \text{ wegen } \mathfrak{H}_y \text{ und (19')}. \tag{20'}$$

Im elektrischen Fall lauten die Grenzbedingungen für Π_z analog wie bei der magnetischen Vertikalantenne, im magnetischen Falle diejenigen für Π_y ebenso wie bei der elektrischen Vertikalantenne. Machen wir daher für diese Komponenten dieselben Ansätze (3), (4), (5) wie in § 1, so finden wir ganz analoge Werte für f_0, f_1, Π_0, Π wie in den Gleichungen (8), (9), aber mit Vertauschung des elektrischen und magnetischen Falles, nämlich

$$f_0 = \frac{-\sqrt{\lambda^2 - k^2}}{N'} \qquad f_0 = \frac{-k_0^2 \sqrt{\lambda^2 - k^2}}{N}$$

$$f = \frac{k_0^2}{k^2} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2}}{N'} \qquad f = \frac{+k_0^2 \sqrt{\lambda^2 - k^2}}{N}$$

$$N' = \sqrt{\lambda^2 - k_0^2} + \sqrt{\lambda^2 - k^2} \qquad N = k_0^2 \sqrt{\lambda^2 - k^2} + k^2 \sqrt{\lambda^2 - k_0^2}$$

$$(21)\quad \begin{cases} \Pi_{z0} = \int_0^\infty \frac{J(\lambda r)}{N'} e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z} \lambda\, d\lambda & \Pi_{y0} = \int_0^\infty \frac{k^2}{N} J(\lambda r)\, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z} \lambda\, d\lambda \\ \Pi_z = \frac{k_0^2}{k^2} \int_0^\infty \frac{J(\lambda r)}{N'} e^{+\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z} \lambda\, d\lambda & \Pi_y = \int_0^\infty \frac{k_0^2}{N} J(\lambda r)\, e^{+\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z} \lambda\, d\lambda. \end{cases}$$

Da hiernach Π_z und Π_y nur von $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ abhängt, wird mit $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$

$$(22)\quad \begin{cases} \frac{\partial \Pi_z}{\partial x} = \frac{\partial \Pi_z}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = \cos\varphi \frac{\partial \Pi_z}{\partial r} \\ \frac{\partial \Pi_z}{\partial y} = \frac{\partial \Pi_z}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} = \sin\varphi \frac{\partial \Pi_z}{\partial r}. \end{cases}$$

Aus den Bedingungen (19) bzw. (19') folgt hiernach, daß Π_z den Faktor $\cos\varphi$ bzw. $\sin\varphi$ enthalten muß oder genauer gesagt, daß Π_z sich aus den Partikularlösungen der Wellengleichung

$$\begin{matrix}\cos\varphi \\ \sin\varphi\end{matrix} J'(\lambda r)\, e^{\mp\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z} = -\begin{matrix}\cos\varphi \\ \sin\varphi\end{matrix} J_1(\lambda r)\, e^{\mp\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z}$$

aufbauen muß. Hier ist $J_1 = -J'$ die Besselsche Funktion vom Index 1. Die allgemeineren Partikularlösungen

$$\begin{matrix}\cos n\varphi \\ \sin n\varphi\end{matrix} J_n(\lambda r)\, e^{\mp\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z}$$

werden wir hier nicht nötig haben. Wir setzen also Π_z für beide Fälle an in der Form

$$\Pi_{0z} = \begin{matrix}\cos\varphi \\ \sin\varphi\end{matrix} \int_0^\infty f_0(\lambda) J'(\lambda r)\, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z} \lambda\, d\lambda$$

$$\Pi_z = \begin{matrix}\cos\varphi \\ \sin\varphi\end{matrix} \int_0^\infty f(\lambda) J'(\lambda r)\, e^{+\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z} \lambda\, d\lambda.$$

Eine primäre Erregung ist hier nicht hinzuzufügen, da diese in der Horizontalkomponente Π_z bzw. Π_y enthalten ist. Die Gleichungen (17) und (19) bzw. (17') und (19') verlangen dann mit Rücksicht auf (21), (22):

$$\begin{array}{l|l} k_0^2 f_0 = k^2 f & f_0 = f \\ \sqrt{\lambda^2 - k_0^2} f_0 + \sqrt{\lambda^2 - k^2} f & \sqrt{\lambda^2 - k_0^2} f_0 + \sqrt{\lambda^2 - k^2} f \\ \quad = \frac{\lambda}{N'}\left(1 - \frac{k_0^2}{k^2}\right) & \quad = \frac{\lambda}{N}(k^2 - k_0^2) \\ f_0 = \frac{k^2}{k_0^2} f = (k^2 - k_0^2)\frac{\lambda}{NN'} & f_0 = f = (k^2 - k_0^2)\frac{\lambda}{NN'} \end{array}$$

und man erhält im elektrischen bzw. magnetischen Falle

$$(23)\quad \begin{cases} \Pi_{z0} = (k^2 - k_0^2)\begin{matrix}\cos\varphi \\ \sin\varphi\end{matrix}\int_0^\infty \frac{J'(\lambda r)}{NN'} e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z} \lambda^2 d\lambda \\ \Pi_z = \begin{cases} (k^2 - k_0^2)\frac{k_0^2}{k^2}\cos\varphi \int_0^\infty \frac{J'(\lambda r)}{N'N} e^{+\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z} \lambda^2 d\lambda \\ (k^2 - k_0^2)\sin\varphi \int_0^\infty \frac{J'(\lambda r)}{NN'} e^{+\sqrt{\lambda^2 - k^2}\, z} \lambda^2 d\lambda. \end{cases} \end{cases}$$

Damit ist auch hier die allgemeine und strenge Lösung gewonnen.

Wir betrachten zunächst wieder zwei Sonderfälle.

a) $k = k_0$. Unsere Darstellungen für Π_z im elektrischen und für Π_y im magnetischen Falle gehen über in $^1/_2 \Pi_{\text{prim}}$, wie in § 1a). Gleichzeitig wird Π_z in beiden Fällen $= 0$, als Hinweis darauf, daß die induzierte z-Komponente des Hertzschen Vektors ihren Ursprung nur der Grenzfläche beider Medien verdankt.

b) $k = \infty$. Hier wird im elektrischen Fall $\Pi_{z0} = \Pi_z = 0$ und auch $\Pi_{z0} - \Pi_z = 0$, d. h. die primäre Erregung und die mit ihr gekoppelten vertikalen Erdströme werden durch die Wirkung der unmittelbar benachbarten, vollkommen leitenden Erde induktiv vernichtet.

Anders im magnetischen Falle. Hier bleibt Π_{y0} für $k = \infty$ erhalten, während Π_{z0} und natürlich auch Π_y, Π_z verschwinden. Wir verstehen dies so: Bei unserer magnetischen Antenne, deren Achse nach der y-Richtung weist, fließen elektrische Ströme im Rahmen nicht nur in der x-, sondern auch in der z-Richtung. Letztere entsprechen elektrischen Vertikalantennen, deren Feld durch den vollkommenen Leiter nicht vernichtet, sondern durch Spiegelung verstärkt wird.

Auch in den Ausdrücken dieses Paragraphen können wir von den einseitig bei $\lambda = 0$ begrenzten Integralen übergehen zu beiderseits unbegrenzten Integralen von $-\infty$ bis $+\infty$, wenn wir J bzw. J' ersetzen durch $^1/_2 H$ bzw. $^1/_2 H'$, unter H, H' die erste Hankelsche Funktion vom Index 0 und ihre Ableitung nach dem Argument verstanden. Dies ist nötig, bevor wir die Integrationswege deformieren können, was sogleich zu geschehen hat.

§ 4. Diskussion: Oberflächenwellen, der Richteffekt und seine Erklärung durch vertikale Erdströme

Wie in § 2 gezeigt wurde, gibt der Nenner N' zu keinen Oberflächenwellen Anlaß, wohl aber der Nenner N, also auch der Nenner NN'. Infolgedessen breitet sich die Komponente Π_m im elektrischen Falle nicht in Oberflächenwellen aus, sie hat überhaupt keine erhebliche Reichweite, ganz ähnlich der magnetischen Vertikalantenne; was in die Ferne wirkt, ist der Bestandteil Π_e, der mit Π_m gekoppelt ist. Anders im magnetischen Falle. Hier liefert Π_e ebenso wie Π_m Oberflächenwellen. Der Grund hierfür ist aus dem am Ende des vorigen Paragraphen unter b) Gesagten ersichtlich.

Wir betrachten sodann den für beide Fälle charakteristischen *Richteffekt*, der im elektrischen Falle durch den Faktor $\cos\varphi$ in (23) bedingt wird. Derselbe Faktor tritt (s. unten) bei den für die Ausstrahlung maßgebenden elektrischen und magnetischen Komponenten auf und geht auf diese Weise in die ausgestrahlte Energie und zwar quadratisch ein. Letztere wird für irgendeine Entfernung r als Funktion von φ durch das symmetrische Polardiagramm der Fig. 1 gegeben ($\cos^2\varphi$ als Radiusvektor aufgetragen; wegen der punktierten Kurve siehe unten). Dieses Diagramm gilt sowohl für den elektrischen wie für den magnetischen Fall (trotz verschiedenen Ursprungs des Faktors $\cos^2\varphi$ in beiden Fällen, vgl. § 5) und ist identisch mit der bekannten Ausstrahlungsfigur des Hertzschen Dipols, aber mit dem Unterschiede, daß jetzt das Maximum, z. B. im elektrischen Falle, in Richtung der Horizontalantenne, also scheinbar longitudinal liegt, während die longitudinale Ausstrahlung des Hertzschen Dipols bekanntlich Null ist. Der Grund ist natürlich der, daß es gar nicht die Horizontalantenne,

d. h. die Komponente Π_x ist, die auf die Ferne strahlt, sondern die induzierten Vertikalströme, d. h. die Komponente Π_z.

Kombiniert man die elektrische Horizontalantenne *kohärent* mit einer elektrischen Vertikalantenne, wie im geknickten Marconi-Sender, unterer Teil der Fig. 1, so addiert sich das Π_z der Vertikalantenne algebraisch zu dem Π_x der Horizontalantenne. Dadurch wird die Wirkung für $\varphi = 0$ verstärkt, für $\varphi = \pi$ geschwächt. Die punktierte Kurve im oberen Teil der Fig. 1 stellt den Sonderfall dar, wo beide Π_z numerisch gleich sind. Dann haben wir keine Ausstrahlung für $\varphi = \pi$, verdoppelte für $\varphi = 0$, also eine ausgesprochen einseitige Richtwirkung.

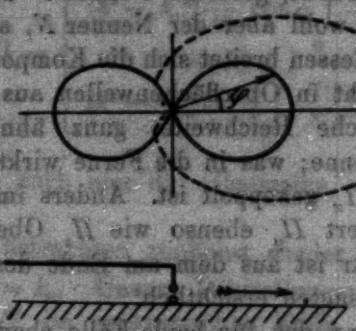


Fig. 1

Eine schräge Antenne kann man je nach ihrer Neigung auflösen in je einen Dipol von horizontaler und vertikaler Achse, deren Wirkungen sich einfach überlagern. Da bei größeren Entfernungen die Wirkung der horizontalen Anregung doch wieder auf die Wirkung einer Vertikalkomponente hinausläuft, wird die Superposition beider Bestandteile — bis auf die Richtwirkung — dem Felde einfacher Vertikalantennen entsprechen mit im wesentlichen senkrecht zum Erdboden gerichteten Kraftlinien.

Wir betrachten nun die quantitativen Verhältnisse etwas näher, und zwar zunächst für die *elektrische Horizontalantenne*. Wir verfahren wie in § 2, vernächlässigen also k_0^2 und λ^2 neben dem als groß vorausgesetzten $|k|^2$ und ersetzen dementsprechend N durch Gleichung (11 b). Die gleiche Vernachlässigung bei N' liefert $N' = -ik$. Die erste Gleichung (23) für den elektrischen Fall geht daher über in

$$\Pi_{z0} = i\frac{k^2 - k_0^2}{k^2}\cos\varphi\int_0^\infty \frac{J'(\lambda r)}{\sqrt{\lambda^2 - k_0^2} - a}\, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z}\,\lambda^2\, d\lambda .$$

Vergleichen wir dies mit dem entsprechend genäherten Ausdruck (12) für die elektrische Vertikalantenne, so sehen wir:

$$\Pi_{z0} = i\frac{k^2 - k_0^2}{k^2}\cos\varphi\,\frac{\partial}{\partial r}\,\Pi_0 . \tag{24}$$

Setzen wir also für Π_0 die Darstellung (16) ein, in der wir uns (ϱ als hinreichend klein vorausgesetzt) auf das Hauptglied beschränken können, so folgt

$$\Pi_{z0} = C\cos\varphi\,\frac{\partial}{\partial r}\,\frac{e^{ik_0 R}}{R} . \tag{25}$$

Hier hat C bei konsequenter Vernachlässigung den Wert

$$C = \frac{i}{k} . \tag{25a}$$

Ebenso verfahren wir mit Gleichung (21) für Π_{z0}, setzen also auch hier $N' = -ik$ und finden

$$\Pi_{z0} = C\int_0^\infty J(\lambda r)\, e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_0^2}\, z}\,\lambda\, d\lambda .$$

Das Integral auf der rechten Seite ist nach Gleichung (3) identisch mit

$$-\frac{\partial}{\partial z}\,\frac{e^{ik_0 R}}{R} ,$$

also ergibt sich

$$\Pi_{z0} = -C\frac{\partial}{\partial z}\,\frac{e^{ik_0 R}}{R} . \tag{26}$$

Der Vergleich von (25) und (26) zeigt, daß in der Tat, wie im Anfang dieses Paragraphen vorweggenommen wurde,

$$|\Pi_{z0}| \ll |\Pi_{z0}| .$$

Denn es ist näherungsweise

$$\frac{\partial}{\partial r}\,\frac{e^{ik_0 R}}{R} = ik_0\,\frac{r}{R}\,\frac{e^{ik_0 R}}{R} , \quad \frac{\partial}{\partial z}\,\frac{e^{ik_0 R}}{R} = ik_0\,\frac{z}{R}\,\frac{e^{ik_0 R}}{R} \tag{27}$$

und für alle Punkte in der Nähe der Erdoberfläche $z \ll r$. Wir brauchen also für die Fernwirkung der elektrischen Horizontalantenne nur die induzierte Vertikalkomponente Π_z zu betrachten und können die ursprünglich angeregte Horizontalkomponente Π_x ganz vernachlässigen. Gleichzeitig haben wir

damit den analytischen Nachweis von der schlechten Wirkungsweise der magnetischen Vertikalantenne nachgetragen, da ja deren Π_0 nach (9) durch dieselbe Formel (21) dargestellt wird wie unser Π_{z0} und daher ebenfalls durch (26) angenähert wird.

Der Zusammenhang (24) zwischen Horizontal- und Vertikalantenne ist sehr lehrreich. Er zeigt, daß die Fernwirkung Π_{z0} der Horizontalantenne aufgefaßt werden kann als das *Zusammenwirken zweier Vertikalantennen* im Sinne der Fig. 2. Die hier gezeichnete Doppelantenne, bestehend aus den Vertikalströmen vom und zum Erdboden, wirkt nach außen in der Richtung der Horizontalantenne nach der Formel $l \frac{\partial \Pi_0}{\partial r}$,

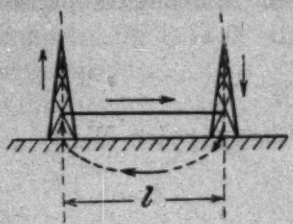


Fig. 2

wo l der effektive Hebelarm der beiden Vertikalströme und Π_0 die Wirkung der einzelnen Vertikalantenne, also im wesentlichen e^{ikR}/R ist. Für die Ausstrahlung unter dem Winkel φ gegen die Horizontalantenne ist l ersichtlich zu ersetzen durch $l \cos \varphi$, nämlich durch die Komponente des Hebelarms l in der Richtung φ. Dadurch erklärt sich die *Richtwirkung* der Horizontalantenne, insbesondere die Ausstrahlung 0 für $\varphi = \pi/2$, in ganz ähnlicher Weise wie bei älteren Versuchen von F. Braun mit der Doppelantenne. Die Konstante C in Gleichung (25) gewinnt so die Bedeutung des effektiven Hebelarmes. Gleichung (25a) zeigt daraufhin, daß dieser Hebelarm gleich 0 wird für $k = \infty$. *Die endliche Leitfähigkeit am Standorte der Horizontalantenne ist eine notwendige Vorbedingung für die Fernwirkung der Horizontalantenne* (vgl. Hörschelmann a. a. O.).

Wir machen dieselbe Näherung im Falle der *magnetischen Horizontalantenne*. Nach (23) gilt hier für Π_{z0} dieselbe Darstellung wie vorher, nur mit $\sin \varphi$ statt $\cos \varphi$, also in erster Näherung (vgl. (25), (25a) und (27)):

$$28) \qquad \Pi_{z0} = C \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} \frac{e^{ik_0 R}}{R} = -\frac{k_0}{k} \sin \varphi \frac{r}{R} \frac{e^{ik_0 R}}{R} .$$

Andererseits ist Π_{y0} nach (21) durch dieselbe Formel gegeben wie Π bei der elektrischen Vertikalantenne, also in erster Näherung nach (16)

$$(29) \qquad \Pi_{y0} = \frac{e^{ik_0 R}}{R} .$$

Hier zeigt sich nun, umgekehrt wie im elektrischen Falle:

$$|\Pi_{z0}| \ll |\Pi_{y0}|, \quad \text{sofern} \quad k_0 \ll |k|.$$

Daraus folgt für den *Richteffekt im magnetischen Falle*, daß dieser gar nicht durch den Faktor $\sin\varphi$ bei Π_z hervorgerufen wird — wir können ja in erster Näherung Π_z gegen Π_y vernachlässigen — sondern durch den Zusammenhang zwischen dem Felde ($\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$) und dem Hertzschen Vektor Π_y. Ferner zeigt Gleichung (29), daß der Vorgang bei der magnetischen Horizontalantenne unempfindlich ist gegen die Bodenbeschaffenheit und keineswegs, wie bei der elektrischen Horizontalantenne, mit $k = \infty$ unterdrückt wird. Der Grund hierfür wurde bereits am Ende des vorigen Paragraphen angedeutet.

§ 5. Das Feld der elektrischen und magnetischen Horizontalantenne

Wir führen die Feldberechnung zunächst allgemein aus, d. h. ohne Rücksicht auf das Größenverhältnis zwischen Π_z bzw. Π_y und Π_z und zerlegen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in Komponenten nach r, φ, z. Dabei beachten wir die wohlbekannten Beziehungen:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} - \sin\varphi \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \cos\varphi \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$\mathfrak{E}_r = \cos\varphi\, \mathfrak{E}_x + \sin\varphi\, \mathfrak{E}_y,$$

$$\mathfrak{E}_\varphi = -\sin\varphi\, \mathfrak{E}_x + \cos\varphi\, \mathfrak{E}_y \text{ usw.}$$

Wir führen die folgenden nur von r und z abhängigen Abkürzungen ein

im elektrischen Falle	im magnetischen Falle
$X = \Pi_x, Z = \frac{1}{\cos\varphi}\Pi_z,$	$Y = \Pi_y, Z = \frac{1}{\sin\varphi}\Pi_z,$
$U = \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial Z}{\partial z} =$	$U = \frac{\partial Y}{\partial r} + \frac{\partial Z}{\partial z} =$
$\frac{1}{\cos\varphi}\left(\frac{\partial \Pi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z}\right)$	$\frac{1}{\sin\varphi}\left(\frac{\partial \Pi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_z}{\partial z}\right).$

Aus diesen Größen berechnet sich $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ in exakter Form durch die folgenden Gleichungen, welche als Umformung der Felddarstellung aus § 3 anzusehen sind und die Richtungsabhängigkeit der einzelnen Komponenten erkennen lassen:

$$\mathfrak{E}_r = \left(k^2 X + \frac{\partial U}{\partial r}\right)\cos\varphi \qquad \mathfrak{H}_r = \left(k^2 Y + \frac{\partial U}{\partial r}\right)\sin\varphi$$

$$\mathfrak{E}_\varphi = -\left(k^2 X + \frac{U}{r}\right)\sin\varphi \qquad \mathfrak{H}_\varphi = \left(k^2 Y + \frac{U}{r}\right)\cos\varphi$$

$$\mathfrak{E}_z = \left(k^2 Z + \frac{\partial U}{\partial z}\right)\cos\varphi \qquad \mathfrak{H}_z = \left(k^2 Z + \frac{\partial U}{\partial z}\right)\sin\varphi$$

$$\mathfrak{H}_r = \frac{ic}{\omega}k^2\left(\frac{Z}{r} - \frac{\partial X}{\partial z}\right)\sin\varphi \qquad \mathfrak{E}_r = \frac{i\omega}{c}\left(\frac{Z}{r} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right)\sin\varphi$$

$$\mathfrak{H}_\varphi = \frac{ic}{\omega}k^2\left(\frac{\partial Z}{\partial r} - \frac{\partial X}{\partial z}\right)\cos\varphi \qquad \mathfrak{E}_\varphi = -\frac{i\omega}{c}\left(\frac{\partial Z}{\partial r} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right)\sin\varphi$$

$$\mathfrak{H}_z = \frac{ic}{\omega}k^2\frac{\partial X}{\partial r}\sin\varphi \qquad \mathfrak{E}_z = \frac{i\omega}{c}\frac{\partial Y}{\partial r}\cos\varphi\,.$$

Nun ist nach den Näherungsformeln (25), (26) bzw. (28), (29) in erster Näherung:

$X \cong 0, \quad U \cong 0$ | $\frac{U}{r} \ll \frac{\partial U}{\partial r} = -k^2 Y$

$\frac{Z}{r} \ll \frac{\partial Z}{\partial r}$, daher | $Z \cong 0\ \frac{\partial U}{\partial z} \cong 0$, daher

$\mathfrak{E}_r = \mathfrak{E}_\varphi = \mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_z = 0$ | $\mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_z = \mathfrak{E}_r = \mathfrak{E}_\varphi = 0$

und mit | und mit

$\frac{r}{R} \cong 1,\ D = ik_0{}^3 C = -k_0{}^2\frac{k_0}{k}$ | $\frac{r}{R} \cong 1,\ D = -k_0{}^2$

(30)
$$\begin{cases} \mathfrak{E}_z = D\,\dfrac{e^{ik_0 R}}{R}\cos\varphi & \mathfrak{H}_\varphi = -D\,\dfrac{e^{ik_0 R}}{R}\cos\varphi \\ \mathfrak{H}_\varphi = -D\,\dfrac{e^{ik_0 R}}{R}\cos\varphi & \mathfrak{E}_z = D\,\dfrac{e^{ik_0 R}}{R}\cos\varphi\,. \end{cases}$$

Der Energiefluß, der dem Produkte aus $\mathfrak{E}_z$ und $\mathfrak{H}_\varphi$ proportional ist, hat also in beiden Fällen den Faktor $\cos^2\varphi$, wie in Fig. 1 dargestellt. Sein Maximum liegt auch im magnetischen Falle, (wenn der magnetische Dipol nach der y-Achse gerichtet ist), in der x-Achse, wie leicht verständlich.

Wir haben noch ein Wort hinzuzufügen über das Größenverhältnis der Ausstrahlung im elektrischen und magnetischen Falle. Dazu ist es natürlich nötig, die vorstehenden Amplitudenwerte D zu multiplizieren mit dem Faktor des elektrischen bzw. magnetischen Momentes der primären Erregung, der in allen bisherigen Formeln gleich 1 gesetzt wurde. Dieser Faktor ist

elektrisch	magnetisch
$Jl\lambda$	JFN

nämlich magnetisch gleich Strom J mal umströmter Fläche F mal Windungszahl N, elektrisch zunächst gleich der Größe der getrennten Ladungen $\pm E$ mal Hebelarm l, welchen letzteren wir gleich der Antennenlänge setzen können. Die Ladung E ist zu berechnen als Zeitintegral des Stromes über eine Periode, also angenähert durch $J_{el} \cdot \tau$. Hier ist $J_{el} = cJ$ und $\tau = \lambda/c$, womit die obige Aussage bewiesen ist.

Nach dem bei (30) Bemerkten unterscheidet sich die Amplitude D im elektrischen Falle von derjenigen im magnetischen durch den Faktor k_0/k. Mit Rücksicht auf die Momente der primären Erregung verhält sich daher die Ausstrahlung S der elektrischen zur magnetischen Horizontalantenne bei gleicher Stromstärke in beiden wie

$$\frac{S_{el}}{S_{magn}} = \left(\frac{k_0}{|k|}\,\frac{l\lambda}{FN}\right)^2. \tag{31}$$

Andrerseits vergleichen wir die elektrische Horizontalantenne mit einer elektrischen Vertikalantenne von gleicher Länge und Stromstärke. Bei letzterer wird die Feldstärke in Luft $\mathfrak{E}_z \cong k_0^2\,\Pi_0 \cong k_0^2\,e^{ik_0R}/R$ wegen (16). Der Vergleich mit (30) zeigt dann:

$$\frac{S_{hor}}{S_{vert}} = \left(\frac{k_0}{|k|}\right)^2. \tag{32}$$

Die elektrische Horizontalantenne wirkt also nach (32) wesentlich schlechter als die Vertikalantenne, da sicher $|k| \gg k_0$ ist. Ob sie auch schlechter als die Rahmenantenne wirkt, hängt von dem Quotienten auf der rechten Seite von (31) ab. Es sind Verhältnisse denkbar, wo dieser Quotient kleiner als 1 wird, wo also die Rahmenantenne stärker strahlt als selbst eine lange Horizontalantenne.

Das Verhältnis Rahmenantenne zu elektrischer Vertikalantenne schließlich stellt sich nach (31) und (32) so:

$$\frac{S_{magn}}{S_{el}} = \left(\frac{FN}{l\lambda}\right)^2.$$

Auch hier ist die Unterlegenheit der Rahmenantenne (bei gleichem Strom!) nicht unbedingt ausgemacht. Nur die Beschränkung auf dünnen Draht und relativ kleinen Strom setzt die Rahmenantenne in Nachteil.

(Eingegangen 10. Oktober 1926)

16. *Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur;* *von P. Debye*

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Langevinsche Formel imstande ist die paramagnetische Sättigung wiederzugeben, wie das von Kamerling-Onnes am Falle des Gadoliniumsulfats experimentell gezeigt wurde. Daß dieses möglich ist, obwohl die Voraussetzungen, die Langevin bei seiner Ableitung der Formel gemacht hat, nicht im mindesten zutreffen, gibt Anlaß zu einem reizvollen Problem, das erst eine teilweise Bearbeitung erfahren hat. Es soll im folgenden einerseits gezeigt werden, daß die Langevinsche Formel, trotz ihrer experimentellen Bestätigung nicht genau richtig sein kann, da sie zu Folgerungen Anlaß gibt, die mit dem Nernstschen Wärmesatz in Widerspruch stehen. Andererseits soll aus derselben Formel ein quantitativer Schluß auf die Temperaturänderung bei einem adiabatischen magnetischen Prozeß versucht werden. Dieselbe scheint sich als relativ beträchtlich zu ergeben und veranlaßt deshalb die Frage, ob man nicht versuchen sollte, sich dem absoluten Nullpunkt mit Hilfe eines solchen Prozesses zu nähern.

1. Es sei 1 g einer magnetisierbaren Substanz betrachtet, von dessen Volumänderungen abgesehen werden kann und dessen Gesamtenergie gleich u sei. Führt man diesem Körper die Wärmemenge δq zu und ändert sein magnetisches Moment σ um $d\sigma$ durch eine Änderung des magnetischen Feldes H, so ist die Arbeit gleich $Hd\sigma$ und es gilt[1])

$$du = \delta q + Hd\sigma = Tds + Hd\sigma, \tag{1}$$

1) An Stelle einzelner Literaturnachweise darf wohl auf meinen Artikel „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften“ im Handbuch der Radiologie, Bd. 6, Leipzig 1925 und auf das kürzlich erschienene schöne Buch von E. C. Stoner, „Magnetism and atomic structure“, London 1926, verwiesen werden.

wenn T die Temperatur und s die Entropie des betrachteten Körpers bedeuten.

Betrachtet man σ und T als unabhängige Variabeln und schreibt die Bedingung dafür auf, daß ds ein totales Differential ist, so folgt in bekannter Weise

$$\frac{\partial u}{\partial \sigma} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H}{T}\right), \tag{2}$$

eine Formel, die vollkommen analog ist zu der bekannten Beziehung

$$\frac{\partial u}{\partial v} = T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right),$$

welche kalorische und thermische Zustandsgleichung eines Gases koppelt.

Betrachten wir nun speziell die Versuche mit Gadoliniumsulfat, so kann als experimentell sichergestellt angesehen werden, daß jeweilig σ nur eine Funktion vom Verhältnis H/T war, da sich die mit verschiedenen Feldern und bei verschiedenen Temperaturen experimentell erreichten Werte der Magnetisierung alle längs *einer* Kurve ordnen, wenn sie als Funktion von jenem Verhältnis aufgetragen werden. Ist dem aber so, so ist umgekehrt H/T nur Funktion von σ allein und es muß nach (2)

$$\frac{\partial u}{\partial \sigma} = 0$$

sein, so daß u nur von T abhängt.

Unter dieser Voraussetzung folgt aus (1)

$$ds = \frac{1}{T}\frac{du}{dT}dT - \frac{H}{T}d\sigma \tag{3}$$

oder

$$s = s_1 + s_2, \tag{3'}$$

mit einem kalorischen Anteil

$$s_1 = \int \frac{1}{T}\frac{du}{dT}dT \tag{4}$$

und einem magnetischen Anteil

$$s_2 = -\int \frac{H}{T}d\sigma. \tag{4'}$$

Setzt man abkürzend $\frac{H}{T} = x$ und $\sigma = f(x)$, so wird

$$(5) \qquad s_2 = -\int x f'(x)\, dx = -x f(x) + \int f(x)\, dx,$$

während s_1 die gewöhnliche Entropie im Felde 0 bedeutet.

Bis hierher wurde noch kein Gebrauch von der besonderen Form der Magnetisierungsfunktion gemacht. Führen wir nun, die ja ebenfalls im Gebiete der experimentellen Bedingungen von Kamerling-Onnes bestätigte, Langevinsche Funktion dafür ein, so haben wir zu setzen

$$(6) \qquad \sigma = n\mu \left[\mathfrak{Cotg} \frac{\mu H}{kT} - \frac{1}{\mu H / kT} \right],$$

wenn n Teilchen im Gramm mit dem magnetischen Moment μ vorhanden sind und k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Setzt man abkürzend $\frac{\mu H}{kT} = \xi$ und benennt die Klammerfunktion in (6) mit $L(\xi)$, so wird nach (5)

$$(5') \qquad s_2 = -nk\int \xi L'(\xi)\, d\xi = nk \left[\log \frac{\mathfrak{Sin}\, \xi}{\xi} + 1 - \xi\, \mathfrak{Cotg}\, \xi \right].$$

Frägt man jetzt, ob dieser Ausdruck für s_2 mit dem Nernstschen Wärmesatz verträglich ist, so hat man (5') für kleine Werte von T, d. h. also für große Werte von ξ zu entwickeln. Man findet

$$(5'') \qquad s_2 = -nk[\log 2\xi - 1 + (2\xi + 1) e^{-2\xi} + \ldots].$$

Bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt ($\xi = \infty$) wird demnach der magnetische Anteil der Entropie logarithmisch unendlich. Benutzt man nur die Teilaussage des Nernstschen Satzes, daß die Entropie für alle endlichen Temperaturen einen endlichen Wert haben soll, so ist (5'') und damit die Langevinsche Formel für die Magnetisierungsfunktion demnach abzulehnen.

Überlegt man, was der innere Grund für den Widerspruch ist, so sieht man ohne Mühe, daß er darin zu suchen ist, daß die Langevinsche Funktion eine Magnetisierung darstellt, welche mit steigender Feldstärke zu langsam ihrem Sättigungswert zustrebt. In der Tat ist für große Werte von ξ

$$L(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi} + \dots; \tag{7}$$

unter dem Integral in (5') steht also in erster Näherung $d\xi/\xi$ und das logarithmische Verhalten stellt sich ein. Offenbar wird jede Magnetisierungsfunktion, welche eine ähnliche Entwicklung wie L zuläßt, deren Abweichungen vom Sättigungswert also in erster Näherung durch $1/\xi$ gemessen werden können, dieselbe Schwierigkeit veranlassen.

Mit Hilfe der Weißschen Hypothese des inneren Feldes kann bekanntlich die Magnetisierungsfunktion des paramagnetischen Falles auch herangezogen werden, um die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Körper in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen. Der Verlauf dieser Kurve für tiefe Temperaturen wird ebenfalls wesentlich bestimmt durch die Form der Entwicklung der paramagnetischen Magnetisierungsfunktion für große Werte ihres Argumentes. Hat diese Entwicklung eine (7) ähnliche Form, so heißt das, daß die Sättigungsmagnetisierung nur relativ langsam ihren Maximalwert für $T = 0$ erreicht. Es ist nun von besonderem Interesse, daß die experimentellen Kurven sich für tiefe Temperaturen viel inniger der Horizontalen anschmiegen, welche die maximale Sättigung darstellt, als das mit der Langevinschen Funktion verträglich ist. Es ist also sogar ein experimenteller Hinweis dafür vorhanden, daß die Magnetisierungsfunktion keine Entwicklung der Form (7) zulassen sollte, wodurch das Resultat, welches wir aus der Forderung einer endlichen Magnetisierungsentropie ableiteten, eine Bestätigung erfährt.

Prüft man schließlich die Funktionen, welche auf die Existenz einer endlichen Anzahl diskreter Orientierungen im Sinne der Quantentheorie aufgebaut sind, so findet man, daß hier keine Schwierigkeit mehr vorhanden ist. So hat z. B. die Lenzsche Funktion

$$\frac{\sigma}{n\mu} = \mathfrak{Tg}\,\xi$$

einerseits die Entwicklung

$$\mathfrak{Tg}\,\xi = 1 - 2e^{-\xi} - \dots$$

Andererseits liefert sie für den magnetischen Anteil der Entropie

$$\begin{aligned} s_2 &= -nk[\xi\,\mathfrak{Tg}\,\xi - \log(\mathfrak{Cof}\,\xi)] \\ &= -nk[\log 2 - (2\xi + 1)e^{-2\xi} + \dots], \end{aligned}$$

so daß gegen die Forderung der Endlichkeit für $T = 0$ nicht verstoßen wird. Zusammenfassend ist es also als überaus wahrscheinlich anzusehen, daß die Langevinsche Funktion, trotz ihrer Brauchbarkeit als Interpolationsformel, nicht als die richtige Magnetisierungsfunktion angesehen werden darf.

2. Es gibt indessen, wie die Beobachtungen an Gadoliniumsulfat gezeigt haben, einen Bereich, in dem die Langevinsche Funktion sich etwa im Sinne einer Interpolationsformel gut bewährt. Innerhalb dieses Bereiches wird man demnach zutreffende Schlüsse auf ihr aufbauen können. Denken wir uns z. B. einen adiabatischen Prozeß ausgeführt, bei dem das Magnetfeld etwa plötzlich erzeugt oder entfernt wird, so ist dieser durch die Forderung charakterisiert, daß die Entropie konstant bleibt. Nach (4) und (5') heißt das

$$(8)\qquad \begin{cases} s_1 + s_2 = \int \frac{1}{T}\frac{du}{dT}\,dT \\ \qquad\qquad + nk\left[\log\frac{\mathfrak{Sin}\,\xi}{\xi} + 1 - \xi\,\mathfrak{Cotg}\,\xi\right] = \text{const.} \end{cases}$$

Betrachten wir jetzt die Größenordnung der beiden Anteile in einem experimentell realisierbaren Fall.

Bei 1,3° absolut und in einem Felde von 22000 Gauss hat Kamerling-Onnes etwa 84 Proz. des Sättigungswertes erreicht. Dem entspricht nach der Langevinschen Formel ein Wert von ξ, welcher dem Ansatze

$$\mathfrak{Cotg}\,\xi - \frac{1}{\xi} = 0{,}84$$

genügt und sich zu rund $\xi = 6$ ergibt. Durchläuft ξ die Werte von 0 bis 6, so überstreicht die eckige Klammer in (8) den Wertbereich 0 bis $-1{,}48$. Soll der Prozeß adiabatisch verlaufen, so muß (8) erfüllt sein, d. h. der durch das erste Glied gemessene kalorische Anteil der Entropie muß gleichzeitig um $1{,}48\,nk$ zunehmen. Was das für die adiabatisch hervorgerufene Temperaturänderung bedeutet, kann leider nicht genau berechnet werden, da keine Daten für die spezifische Wärme des Gadoliniumsulfats bekannt sind. Als Schätzung kann man vielleicht das Folgende gelten lassen. Sind in 1 g des Salzes N Atome enthalten und behandelt man den Körper für die tiefen, allein in Betracht kommenden Temperaturen, wie man das mit

einem einatomigen Körper tun darf, so liefert die Quantentheorie der spezifischen Wärme für s_1 den Wert

$$s_1 = \frac{4\pi^4}{5} N k \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3,$$

wobei Θ die charakteristische Temperatur des Gadoliniumsulfats bedeutet. N hat hier die Bedeutung: Gesamtzahl der Atome, n hatte oben die Bedeutung: Anzahl unabhängige Elementarmagnete. Nehmen wir nun an, daß nur die Gadoliniumatome mit einem elementaren paramagnetischen Momente versehen sind, so verhält sich N zu n, wie die Anzahl Atome beliebiger Art im Molekül zu der Anzahl Gadoliniumatome im Molekül. Da das Molekül die Zusammensetzung $Gd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ hat, wird $\frac{N}{n} = \frac{41}{2}$. Wir können also auch schreiben

$$s_1 = \frac{4\pi^4}{5} \frac{41}{2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 n k = 1600 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 n k.$$

Nimmt man nun für Θ einen sehr niedrigen Wert, z. B. $\Theta = 50$ an und berechnet s_1 für $T = 2$, so erhält man

$$s_1 = 0{,}10\, n k.$$

Oben hatten wir angenommen, daß ξ von 0 bis 6 ging, durch Anlegen eines Feldes. Wir können ebenso gut daran denken, daß während einer adiabatischen Entfernung des Feldes ξ von 6 auf 0 fällt. In diesem Falle nimmt der magnetische Anteil der Entropie um $1{,}48\, n k$ zu und es sollte der kalorische Anteil diese Zunahme kompensieren, indem er um den gleichen Betrag abnimmt. Unsere Schätzung, die $s_1 = 0{,}10\, n k$ ergab, zeigt indessen, daß unter den vorausgesetzten Umständen selbst die Abkühlung auf den absoluten Nullpunkt nicht ausreichen würde.

Natürlich hat diese Feststellung nicht die Bedeutung, daß Aussicht bestehe, mit Hilfe eines adiabatischen magnetischen Prozesses den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Man muß vielmehr schließen, daß die Langevinsche Formel für die Magnetisierung versagen wird. Aber die Feststellung, daß sie einerseits bei 1,3° absolut experimentell noch bestätigt wird und die großen Differenzen andererseits, welche oben zwischen den möglichen magnetischen und kalorischen Entropieänderungen

errechnet wurden, machen es sehr wahrscheinlich, daß man mit Hilfe eines solchen Prozesses ein gutes Stück über den Geltungsbereich der Formel hinaus wird vordringen können. Es dürfte daher interessant sein, bei tiefer Temperatur Messungen anzustellen über die adiabatische Abkühlung von Gadoliniumsulfat, welche man bei plötzlicher Entfernung des Magnetfeldes scheint erwarten zu dürfen.[1]) Eine Voraussage über die Größe der erreichbaren Abkühlung darf man wohl nicht wagen, aber es scheint nicht ausgeschlossen, daß dieselbe erheblich sein könnte. Das Experiment allein kann indessen Aufschluß geben, die obigen Überlegungen sollen zur Ausführung desselben anregen.

---

1) Man kann außerdem bemerken, daß die in einem konstanten Magnetfelde gemessene spezifische Wärme c_H voraussichtlich merkbar von der spezifischen Wärme c_0 im Felde 0 abweichen wird, denn nach (8) folgt durch Differentation ohne weiteres

$$c_H - c_0 = n k \left[1 - \frac{\xi^2}{\mathfrak{Sin}^2 \xi}\right],$$

was schon für $\xi = 1$ gleich $0{,}15\, n k$ wird.

(Eingegangen 30. Oktober 1926)

17. *Über Alkalihalogenidphosphore;* *von R. Pohl und E. Rupp*

§ 1. P. Pringsheim behandelt im Handbuch der Physik[1]) bei der Darstellung der Phosphoreszenz ausführlich die „Steinsalzphosphore“.[2]) Fast ausschließlich an ihnen erläutert er den engen Zusammenhang der Kristallphosphoreszenz mit der lichtelektrischen Leitung. Pringsheim betont mit Recht, daß die großen, optisch einwandfreien Steinsalzkristalle die charakteristischen Erscheinungen quantitativ besser beobachten lassen, als das zum Teil schlecht definierte mikrokristalline Pulver der typischen Sulfidphosphore, an denen der enge Zusammenhang der lichtelektrischen Leitung mit der Phosphoreszenzerregung und -emission zuerst aufgefunden wurde.[3])

Der Nachteil dieser bisher bekannten „Steinsalzphosphore“ ist ihr außerordentlich schlechter optischer Nutzeffekt. Die zur Erregung führende Licht*absorption* und die *elektrischen* Vorgänge lassen sich gut beobachten. Die Licht*emission* hingegen ist überaus dürftig. Sie ist schlecht zu untersuchen und betrifft vielleicht nur einen Sonderfall von geringerer Bedeutung.

Zweck dieser Mitteilung ist der Hinweis, daß sich auch „Steinsalzphosphore“ oder allgemeiner „Alkalihalogenidphosphore“ herstellen lassen, die alle optischen und elektrischen Vorzüge großer klarer einheitlicher Kristalle mit einem guten optischen Nutzeffekt, mit hell leuchtender Phosphoreszenzemission vereinigen. Wir stützen uns dabei auf eine Reihe von Untersuchungen, die zum Teil noch gemeinsam mit B. Gudden im hiesigen Institut begonnen worden sind.

1) Verlag Springer 1926.

2) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 651. 1925.

3) B. Gudden u. R. Pohl, a. a. O. 3. S. 98. § 4. 1920; 4. S. 206. § 5. 1921; 21. S. 1. 1924.

§ 2. Wir haben zur Zeit bei den Alkalihalogeniden vier verschiedene Lichtabsorptionsvorgänge zu unterscheiden. Man beschreibt sie am einfachsten an einem Beispiel, etwa an NaCl.

1. *Die Eigenabsorption des Gitters.* Reines NaCl ist bis herab zu 186 mμ praktisch völlig durchlässig. Der Absorptionskoeffizient übersteigt nach Messungen von Hrn. Hilsch nirgends den Wert $\varkappa = 0{,}005\ \mathrm{mm}^{-1}$, man vergleiche Fig. 1. Die Eigenabsorption beginnt für reines NaCl erst im Schumannspektralgebiet. Nach Analogie anderer Alkalihalogenide handelt es sich dort um eine mit sinkender Wellenlänge zunächst flach ansteigende Kurve.

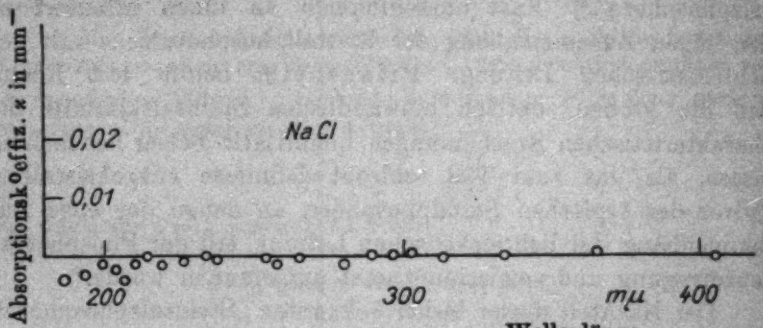


Fig. 1

2. *Eine Fremdfärbung erster Art.* Bei NaCl-Kristallen ist es eine sehr charakteristische Gelb- oder Braunfärbung. Sie läßt sich in gleicher Weise erzeugen durch große Lichtquanten, durch schnelle Elektronen und durch Erhitzung der Kristalle in Na-Dampf.[1]) — Diese Fremdfärbung erster Art entsteht durch Amikronen mit einem sehr einfachen Absorptionsspektrum.[2]) Es ist besonders ausführlich durch Gyulai[3]) unter-

1) Ein besonders einfaches Verfahren beschreibt Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. 37. 889. 1926.

2) Die Annahme, daß es sich um die Absorptionsserie des neutralen Natriumatoms handelt, die durch Nachbarmoleküle im Gitter stark verbreitert und verschoben ist (B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 34. 249. 1925), gewinnt an Wahrscheinlichkeit. Hr. Ottmer hat für etliche K- und Na-Halogenide im Ultraroten ein zweites, lichtelektrisch unwirksames Absorptionsmaximum feststellen können, daß man nach seinem eingehend untersuchten Verhalten als die Resonanzlinie des betreffenden Alkaliatoms ansprechen möchte.

3) Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 296. 1925; 33. 251. 1926.

sucht worden und wird als Kurve I in Fig. 2 schematisch dargestellt.

3. *Eine Fremdfärbung zweiter Art.* Sie entsteht durch fremde Atome, die dem Schmelzfluß in geringer Konzentration beigefügt werden. Es handelt sich um ein im Ultraviolett gelegenes Bandenspektrum, wie es in Fig. 2 als Kurve II schematisiert ist. Die Fig. 3 gibt statt des Schemas eine Meßreihe, die Hr. Hilsch an RbCl-Kristallen gewonnen hat. Man sieht einzelne, scharf ausgeprägte Maxima. Sie rühren in diesem Falle von einem nicht beabsichtigten Metallzusatz her. Man deutet diese Banden wohl am ungezwungensten als das

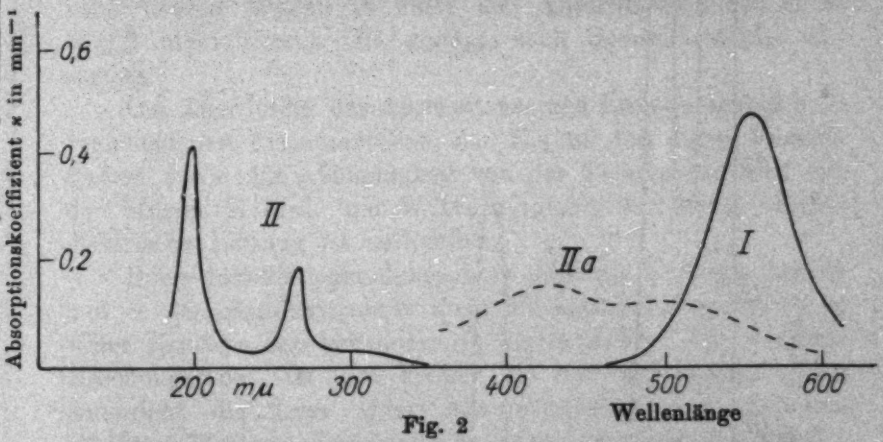


Fig. 2

Absorptionsspektrum einer im Gitter gelösten Fremdmetallhalogenverbindung.

4. *Eine Fremdfärbung durch Ultramikronen.* Beim NaCl ist sie meist blau, hat aber je nach Teilchengröße oft auch ganz andere Farbtöne, vor allem bei der Elektrolyse heißer NaCl-Kristalle. Es handelt sich nach allgemeiner Auffassung um kolloidal verteilte Na-Teilchen. Man erzeugt sie durch Hineindiffundieren größerer Mengen von Na-Dampf und durch verschiedene andere Vorgänge. Diese Na-Teilchen sind bereits so groß, daß sie die Erscheinung des Oberflächenphotoeffektes, des normalen sowohl wie des selektiven, zeigen.[1])

1) Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. **35**. S. 411. 1925; R. Hilsch, a. a. O. **39**. S. 644. 1926.

§ 8. Den großen Unterschieden im Vorgang der Lichtabsorption entsprechen noch größere Unterschiede in der Ausbildung der Phosphoreszenzerscheinungen:

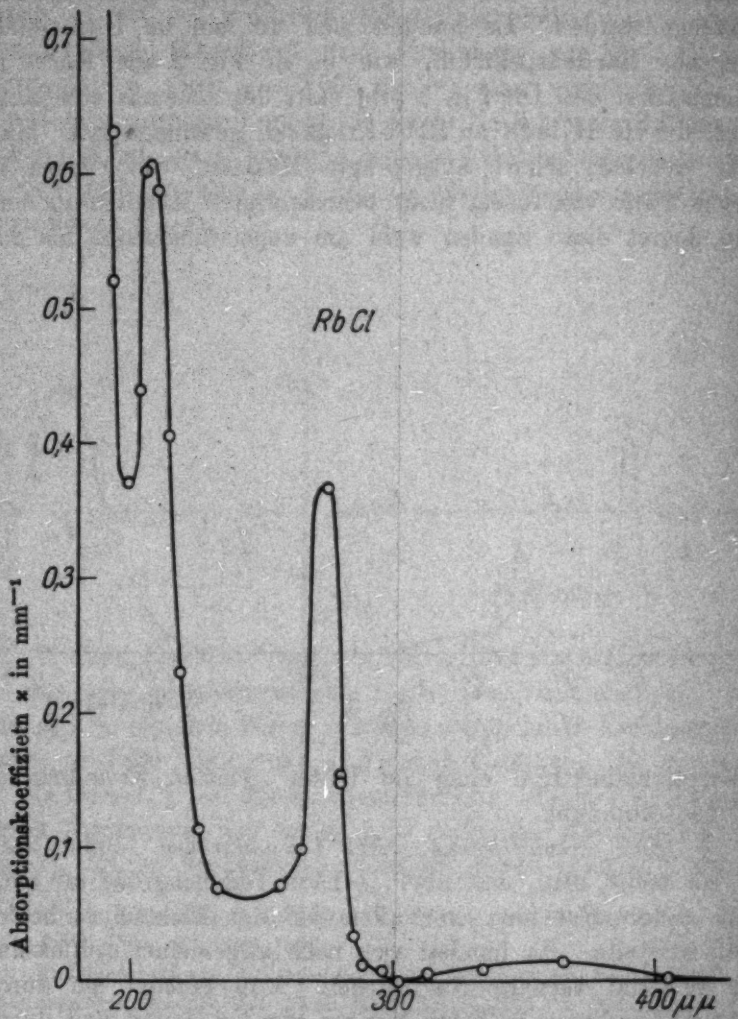


Fig. 3

1. *Alkalihalogenidkristalle ohne Fremdabsorption* zeigen keine Phosphoreszenz. Ein NaCl-Kristall mit dem in Fig. 1 skizzierten Absorptionsspektrum läßt sich durch Wellenlängen $\lambda \geqq 186$ mμ nicht zur Phosphoreszenz erregen.

2. Alkalihalogenidkristalle mit *Fremdfärbung erster Art* bilden ausgesprochene Phosphore. Zu ihnen gehören die in § 1 genannten Steinsalzphosphore. Sie zeigen, wie erwähnt, in Absorption und lichtelektrischer Leitung das Verhalten der Kristallphosphore in geradezu typischer Weise. Ihr Nachteil ist ihr ganz schlechter optischer Nutzeffekt.[1]) Nur mit der Emission als Indikator hätte man diese Kristalle schwerlich als Phosphore erkannt.

3. Die Alkalihalogenidkristalle mit *Fremdfärbung zweiter Art* sind Phosphore mit zum Teil sehr hohem optischen Nutzeffekt. Ihr Leuchten ist häufig im unverdunkelten Zimmer sichtbar. Zur Erregung benutzt man bequemerweise Funkenlicht, dessen Wellen in einer der Absorptionsbanden II in Fig. 2 hineinfallen. Oft genügt auch Sonnenlicht zur Erregung.

Die Zuordnung der Absorptions- und Emissionsbanden zu verschiedenen Fremdmetallen, der Einfluß von deren Konzentration sowie die Abhängigkeit von der Temperatur wird von den Herren Hilsch und Witte ausgiebig bearbeitet. Lichtelektrische Leitung ist vorhanden.

Diese Alkalihalogenidphosphore gleichen in ihrem Aufbau und in der Bandenstruktur ihres Fremdmolekülspektrums in vieler Hinsicht den bekannten Sulfidphosphoren. Ihr optischer Brechungsindex ist viel kleiner als der der Sulfide. Dem entspricht die Lage ihrer Absorptionsbanden in Gebieten kürzerer Wellen. Systematische Verschiebungen der Banden beim Wechsel des umgebenden Gitters (z. B. KCl statt NaCl oder KBr statt KCl) treten deutlich hervor. Erregungs- und Ausleuchtungsvorgänge lassen sich durch direkte optische Absorptionsmessungen verfolgen.

4. *Kristalle mit kolloidaler Fremdfärbung* zeigen gelegentlich eine schwache Phosphoreszenz. Doch handelt es sich dabei m. E. um eine Nebenerscheinung, auf die wir gelegentlich zurückkommen werden.

§ 4. Bei den Sulfidphosphoren treten je nach Dauer und Höhe der Erhitzung bei der Herstellung der Präparate Banden

1) Der Zusammenhang dieses Nutzeffektes mit dem Zusatz von Fremdmolekülen (Färbung zweiter Art) ist noch nicht endgültig aufgeklärt.

in verschiedener Lage und Ausbildung hervor. Analog wirkt nach Messungen von Hrn. Hilsch bei den Kristallen der Alkalihalogenidphosphore eine Bestrahlung mit Röntgenlicht. Das Spektrum II der Erregungsbanden in Fig. 2 wird soweit ins Gebiet langer Wellen erweitert, daß es sich teilweise der Absorptionskurve I der Färbung I. Art unterlagern kann. Man vergleiche die schematische Kurve IIa in Fig. 2. Man kann die Absorptionsspektra zweiter und erster Art nachträglich trennen, wenn man das Absorptionsspektrum erster Art durch geeignete Erwärmung des Kristalles entfernt.

Diese Tatsachen spielen bei den Erscheinungen, die Przibram[1]) und seine Mitarbeiter über den Einfluß von β- und Röntgenstrahlen auf die Farbe und die Lichtemission von Kristallen beobachtet haben, eine wichtige Rolle. Die Auswahl geeigneter Fremdmetallzusätze zu den Kristallen macht viele der von Przibram beobachteten Erscheinungen verständlich.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, November 1826.

---

1) K. Przibram, Zeitschr. f. Phys. 20. S. 196. 1923; Sitz.-Ber. Akad. d. Wiss. Wien, Abt. IIa, 132. S. 285. 1924; 135. S. 213. 1926.

(Eingegangen am 16. November 1926)

Namenregister zum Jahrgang 1926

A

Alexandrow, W., Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik. I. Mitteilung: Die Berechnungsmethode der Energiestufen, die Ionisierungsspannung und das Prinzipielle über das Viellinienspektrum 81, 603.

Arkadiew, W., Die Reflexion Hertzscher Wellen am ferromagnetischen Drahtgitter 81, 649.

B

Bauer, Wilhelm, Das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser 80, 232.

Becker, A., Über den Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie 81, 91.

Becker, Walter, Zur Theorie des Strahlungsgleichgewichtes der Sternatmosphären 81, 1.

Blechschmidt, Erich, Kathodenzerstäubungsprobleme. (Zweite Mitteilung.) Die Kathodenzerstäubung in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen. (Hierzu Tafel XI) 81, 999.

Blüh, Otto, Untersuchung von Kolloidpartikeln in Wechselfeldern verschiedener Frequenzen 79, 143. — Berichtigung zu meiner letzten Notiz 80, 181.

Bontsch-Bruewitsch, M. A., Die Strahlung der komplizierten rechtwinkeligen Antennen mit gleichbeschaffenen Vibratoren 81, 425.

Brüche, Ernst, Über das Flächen- und Fadenmanometer 79, 695. — Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen 81, 537.

Buchwald, Eberhard, Gittergeister bei unperiodischen Teilungsfehlern 80, 279. — Graphische Darstellungen zur Kinematik des Starkeffekts 81, 958.

Bühl, Alfons, Über die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche von Quecksilber 80, 187.

Busch, H., Zur Schleiermacherischen Methode der Messung des Wärmeleitvermögens von Gasen 80, 33. — Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde 81, 974.

Busse, W., Die Größenverteilung von Ionen in Gasen 81, 262. — Über den Nachweis monomolekularer Ionen in Luft und das Bestehen von Fernkräften zwischen Ion und Gasmolekülen 81, 587.

C

Cittert, P. H. van, Zur Messung der Feinstruktur der Wasserstofflinien mit der Lummer-Gehrckeplatte; Antwort zu den Bemerkungen des Hrn. Gehrcke 79, 94.

Cunradi, K., Beiträge zur autoelektronischen Entladung. (Hierzu Tafel I) 81, 155.

D

Danz, H. und A. Magnus, Die spezifische Wärme von Wolfram, Bor, Borstickstoff und Berylliumoxyd 81, 407.

Debye, P., Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur 81, 1154.
Decker, Hugo, Die magnetische Suszeptibilität von wäßrigen Lösungen der Salze seltener Erden. (Hierzu Tafel II) 79, 324.
Dieterich, Albrecht, Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Quarz, Flußspat und Gips 81, 523.

E

Engset, T., Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen 80, 823. — Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen (Fortsetzung) 81, 572.

F

Frerichs, R., Intensitätsmessungen von Multipletts. (Hierzu Tafel VIII) 81, 807.
Frey, B., Über die Unabhängigkeit des Funkenpotentials von der Temperatur 80, 408.
Fues, E., Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik 80, 367. — Zur Intensität der Bandenlinien und des Affinitätsspektrums zweiatomiger Moleküle 81, 281.

G

Gans, Richard, Lichtzerstreuung infolge der molekularen Rauhigkeit der Trennungsfläche zweier durchsichtiger Medien 79, 204.
Gaviola, Enrique, Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen 81, 681.
Gehrcke, E. und L. Janicki, Die Feinstruktur von Xenon- und Kryptonlinien 81, 314.
Geiss, W., Totalstrahlung und spezifischer Widerstand des Wolframs bei Glühtemperaturen 79, 85.
Gerlach, W. und E. Lehrer, Suszeptibilität der Gase, Curiesches Gesetz und Diamagnetismus der Flammengase 81, 1129.
Guillemin, Viktor, jr., Zur Molekülstruktur des Methan 81, 173.

H

Heinrich, Carl, Spektralphotometrische Untersuchung der sichtbaren Strahlung des negativen Glimmlichtes in Neon und Helium 80, 349.
Heitler, W., Zwei Beiträge zur Theorie konzentrierter Lösungen 80, 629.
Hellmann, H. und H. Zahn, Die Dielektrizitätskonstanten gutleitender Elektrolytlösungen 80, 191. — — Die Dielektrizitätskonstanten gutleitender Elektrolytlösungen. (Zweiter Teil) 81, 711.
Hippel, Arthur v., Kathodenzerstäubungsprobleme. (I. Mitteilung.) Hierzu Tafel XI bis XV 80, 672. — Kathodenzerstäubungsprobleme. (III. Mitteilung.) Zur Theorie der Kathodenzerstäubung 81, 1043.
Hjalmar, Elias, Die Dispersion der Röntgenstrahlen bei Gips 79, 550.
Hodler, A. und A. Magnus, Messungen der spezifischen Wärme des Silbers und des Diamanten im Gebiete hoher Temperaturen 80, 808.
Hönl, Helmut, Zum Intensitätsproblem der Spektrallinien 79, 273.
Hoffmann, G., Registrierbeobachtungen der Höhenstrahlung im Meeresniveau 80, 779.
Holgersson, Sven, Röntgenographische Strukturuntersuchungen von einigen Metallegierungen. (Die Reihen AuAg und NiCu.) Hierzu Tafel I 79, 35.
Homma, Ernst, Die Zerstreuungsgesetze der Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper 80, 609.

J

Janicki, L. und E. Gehrcke, Die Feinstruktur von Xenon- und Kryptonlinien 81, 314.

Johnson, M. C., Die Verteilung der Intensität in einer von positiven Strahlen ausgehenden Spektrallinie 81, 666.
Joos, Georg, Über Farbe und Magnetismus von Ionen 81, 1076.

K

Kerschbaum, Hans, Über Messungen der Leuchtdauer der Atome an Alkalimetallen, Sauerstoff und Stickstoff. (Hierzu Tafel VI und VII) 79, 465.
Kiebitz, F., Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes 80, 728.
Kirchner, Fritz, Über die Richtungsverteilung der von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen. (I. Mitteilung) 81, 1113.
Kleinmann, E., Über die zeitliche Ausbildung der Oberflächenspannung von Kochsalzlösungen 80, 245.
Kneser, H. O., Die bei der Anregung einiger Verbindungen des Stickstoffes auftretender Spektren. (Hierzu Tafel VIII und IX) 79, 585. — Über die Anregung der Stickstoffbanden durch Elektronenstoß und über die Kantenintensitäten. (Hierzu Tafel X) 79, 597.
Knodel, Adolf, Über die Gasströmung in Röhren und den Luftwiderstand von Kugeln. (Hierzu Tafel IX und X) 80, 533.
König, Walter, Erwiderung auf die Bemerkung des Hrn. R. Heymanns zur Arbeit des Hrn. A. Ramspeck 79, 757.
Kolhörster, Werner, Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. R. A. Millikan: Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs 80, 621.
Kopfermann, H. und R. Ladenburg, Druckfehlerberichtigung zur Arbeit: „Elektrooptische Untersuchungen am Natriumdampf“ 79, 96.
Kottler, Friedrich, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen 81, 373. — Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen 81, 869.
Kretschmann, Erich, Theorie der Dauerströme in Supraleitern 80, 109. — Berichtigung zur Abhandlung: „Theorie der Dauerströme in Supraleitern 80, 532.
Kudar, J., Zur vierdimensionalen Formulierung der undulatorischen Mechanik 81, 632.
Kulenkampff, Helmuth, Vergleichende Untersuchungen über die Energie und die luft-ionisierende Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 79, 97. — Über die Ionisierung von Luft durch Röntgen- und Kathodenstrahlen 80, 261.
Kunze, Paul, Auswertung von Aufnahmen mit der Lummerplatte 79, 528. — Funkenlinie 4686 von He^+ 79, 610.

L

Ladenburg, R. und H. Kopfermann, Druckfehlerberichtigung zur Arbeit „Elektrooptische Untersuchungen am Natriumdampf“ 79, 96.
Laue, M. v., Der Einfluß der Temperatur auf die Röntgenstrahlinterferenzen 81, 877.
Lehrer, Erwin, Über die magnetische Suszeptibilität der Gase und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur 81, 229.
Lehrer, E. und W. Gerlach, Suszeptibilität der Gase, Curiesches Gesetz und Diamagnetismus der Flammengase 81, 1129.
Lenard, P., Zur Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen in der Materie 80, 1. — Über die Sekundärstrahlung und Absorption von Kathodenstrahlen 80, 17.
Leo, Wolfgang, Über ausgewählte Gebiete des Heliumspektrums. (Hierzu Tafel V bis VIII) 81, 757.
Lewitzky, Marie, Der Zeemaneffekt im Palladiumspektrum. (Hierzu Tafel VII) 80, 397.

M

Magnus, A. und H. Danz, Die spezifische Wärme von Wolfram, Bor, Borstickstoff und Berylliumoxyd 81, 407.

Magnus, A. und A. Hodler, Messungen der spezifischen Wärme des Silbers und des Diamanten im Gebiete hoher Temperaturen 80, 808.

Marx, Erich, Reaktionskonstanten, Verweilzeiten, Rekombinationen und Wechselzahlen in Flammengasen und die Sättigungsspannungen der Charakteristik 81, 454.

Millikan, R. A., Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs 79, 572.

N

Narath, Albert und Max Trautz, Die innere Reibung von Gasgemischen 79, 637.

Neunhöffer, Max, Beiträge zur Theorie des kontinuierlichen Anteils der Röntgenstrahlen 81, 493.

Nies, Erich, Über den Einfluß tiefer Temperatur auf die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kalkspat 79, 673.

P

Palacios, J., Theorie der Lichtemission nach dem Modell von Rutherford-Bohr 79, 55.

Palumbo, Loedel Enrique, Optische und elektrische Konstanten des Rohrzuckers. (Mitgeteilt von R. Gans) 79, 583.

Pfestorf, Gerhard, Die Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums 81, 906.

Picht, Johannes, Die Intensitätsverteilung in einem astigmagnetischen Strahlenbündel in Abhängigkeit von dem Brennlinienabstand und der Öffnung auf Grund der Wellentheorie des Lichtes 80, 491.

Pogány, B., Über die Wiederholung des Harress-Sagnacschen Versuches. (Hierzu Tafel II und und III) 80, 217.

Pohl, R. und E. Rupp, Über Alkalihalogenidphosphore 81, 1161.

R

Ramsauer, C., Hrn. T. Schlomka, Bemerkungen zu meiner Arbeit über den unmittelbaren Nachweis der elektrischen Erdladung 79, 89. — Erwiderung an Hrn. T. Schlomka 80, 436.

Reimann, Arnold, Über die Photolumineszenz des Benzols und einiger Derivate in verschiedenen Aggregat- und Lösungszuständen. (Hierzu Tafel I) 80, 43.

Rieth, Helene geb. Marx, Über die künstliche Doppelbrechung in zylindrischen Glaskörpern bei Einwirkung äußerer Drucke 79, 145.

Rietschel, Otto, Über den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum und in Abhängigkeit vom Druck 80, 71.

Rother, Franz, Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen. (Hierzu Tafel II bis IV) 81, 817.

Rubinowicz, A., Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen. (Antwort auf Erwiderung von F. Kottler) 81, 140.

Rupp, E., Interferenzuntersuchungen an Kanalstrahlen 79, 1. — Zur Leuchtdauer der Atome, Abklingung bei den Alkalien und im Magnetfeld 80, 524. — Über die Polarisation des abklingenden Kanalstrahllichtes 81, 615.

Rupp, E. und R. Pohl, Über Alkalihalogenidphosphore 81, 1161.

Rusch, Martin, Über eine neue Methode zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes gegenüber langsamen Elektronen 80, 707.

S

Schachtschabel, Karl, Ein einfaches Verfahren zur Messung

der Absorption in großem Spektralbereich nebst Anwendung auf Gläser. (Hierzu Tafel IX) 81, 529.

Schiller, Hans, Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken 81, 32.

Schiller, Ludwig, Bemerkung zu Hrn. Knodels Arbeit: Über die Gasströmung in Röhren und den Luftwiderstand von Kugeln 81, 866.

Schlomka, Theodor, Erwiderung an Hrn. C. Ramsauer 79, 583.

Schmidt, Ferd. und Hans Steyer, Neue Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Spannung reiner Wasseroberflächen 79, 442.

Schmidt, Gerhard, Über Ionenstrahlen 80, 588.

Schneider, Ernst, Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff 79, 177. — Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff" 80, 215.

Schottky, Walter, Das Gesetz des Tiefempfangs in der klassischen Strahlungstheorie 79, 557.

Schrödinger, E., Quantisierung als Eigenwertproblem. (I. Mitteilung) 79, 361. — II. Mitteilung 79, 489. — Über das Verhältnis der Heisenberg - Born - Jordanischen Quantenmechanik zu der meinen 79, 734. — Quantisierung als Eigenwertproblem 80, 437. — Quantisierung als Eigenwertproblem. (IV. Mitteilung) 81, 109.

Schrör, J., Beitrag zur Messung von Röntgennormalen. (Hierzu Tafel IV) 80, 297.

Sexl, Theodor, Ergänzung zu B. Baule „Theoretische Behandlungen der Erscheinungen in verdünnten Gasen" 80, 515. — Zur Theorie der Radiometerwirkungen II 81, 800. — Zur gastheoretischen Begründung der Stokes - Cunninghamschen Formel 81, 855.

Smekal, Adolf, Über spontane „strahlungslose" Quantenvorgänge 81, 891.

Smirnow, N. A., Zur Theorie der Buchererschen Versuche 79, 227.

Sommerfeld, A., Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie 81, 1135.

Stadler, Robert, Über die Phosphoreszenzerregung durch mittelschnelle Kathodenstrahlen 80, 741.

Steyer, Hans u. Ferd. Schmidt, Neue Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Spannung reiner Wasseroberflächen 79, 442.

T

Tammann, G., Über die Verteilung zweier Atomarten in Mischkristallreihen 79, 81.

Tomaschek, R., Über die Versuche zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen der Erdbewegung in großen Höhen. II 80, 509.

Trautz, Max und Albert Narath, Die innere Reibung von Gasgemischen 79, 637.

Travnicek, M., Beiträge zur Kenntnis der Samariumphosphore 79, 237.

V

Vegard, L., Das Leuchten verfestigter Gase und seine Beziehungen zu kosmischen Vorgängen. (Hierzu Tafel III bis V) 79, 377.

W

Waetzmann, E., Über entoptische Ringsysteme 81, 952.

Waller, Ivar, Zur Theorie der Röntgenreflexion 79, 261.

Wessel, Walter, Über den Massenpunkt der Wellenmechanik 81, 1086.

Wien, W., Magnetische Ablenkung der Spektrallinien. (Hierzu Taf. X) 81, 994.

Wilhelmy, E., Zeemaneffekt am Bogen- und Funkenspektrum von Molybdän. (Hierzu Tafel V und VI) 80, 305.

Wimmer, Max, Über die Beeinflussung der ultraroten Kohlensäureabsorptionsbande bei 4,27 μ durch fremde Gase und ihre Anwendung zur Gasanalyse 81, 1091.

Wintner, Aurel, Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum 81, 577. (Zweite Mitteilung) 81, 846.

Wolf, K. E., Dispersion und Molrefraktion der Alkalihalogenide und der Halogenwasserstoffe 81, 637.

Wolfsohn, G., Über das Bogenspektrum des Kupfers bei verminderten Druck. (Hierzu Tafel VIII) 80, 415.

Z

Zahn, H., Ein neues Meßprinzip zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante gut leitender Substanzen 80, 182.

Zahn, H. und H. Hellmann, Die Dielektrizitätskonstanten gut leitender Elektrolytlösungen 80, 191. — Zweiter Teil 81, 711.

Zimmermann, W., Über lichtelektrische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen 80, 329.

Zuber, K., Beitrag zur Kenntnis der Verzögerungszeit bei der Funkenentladung 81, 205.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

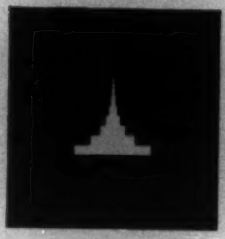
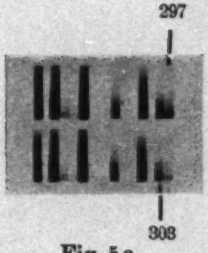


Fig. 2



mit 1-mm-Blauviolglas

„ 2- „ „

Fig. 5a

Achse, von der die Elektrometerausschläge gezählt werden

Fig. 5b

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

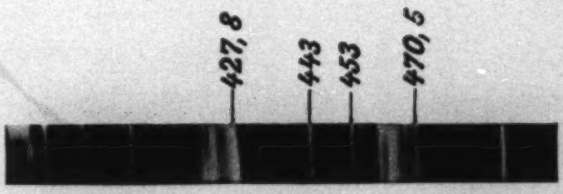


Fig. 2

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

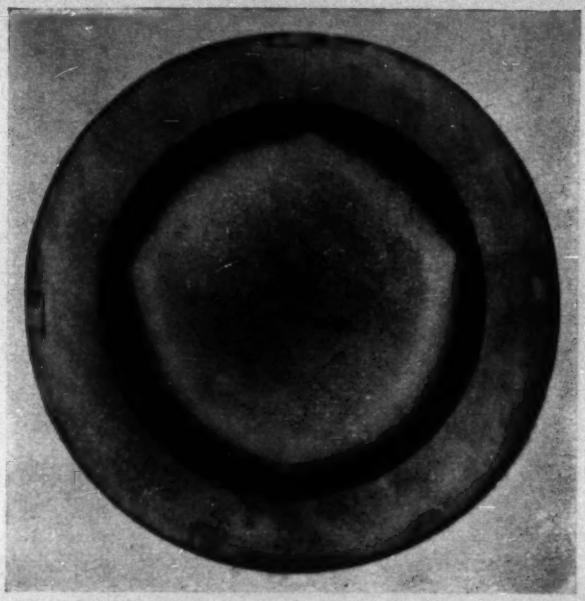


Fig. 8. Zonenbildung auf der Kathode durch Glasringauflage

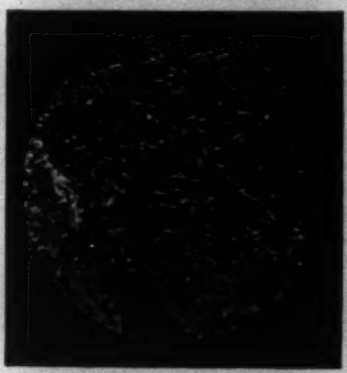


Fig. 11. Goldkathode nach Zerstäubung bei hohen Spannungen

Fig. 12. Goldkathode nach Zerstäubung bei niedrigen Spannungen

Fig. 13. Silberkathode mit rückgestäubten Teilchen, zur Hälfte abgewischt